
КРАТКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

5
Т—Я

ИЗДАТЕЛЬСТВО «СОВЕТСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ»

ИЗДАТЕЛЬСТВО «СОВЕТСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ»

ЭНЦИКЛОПЕДИИ СЛОВАРИ СПРАВОЧНИКИ

НАУЧНЫЙ СОВЕТ ИЗДАТЕЛЬСТВА

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

МОСКВА • 1967

РЕДАКТОРЫ-КОНСУЛЬТАНТЫ

А. К. БАВКО, П. П. БУДНИКОВ, В. Н. ВУКИН, Л. В. ГОРДОН,
В. А. ДОГАДКИН, М. А. ЕЛЪЯШЕВИЧ, Д. Д. ЗЫКОВ, В. А. КАВАНОВ,
А. В. КИСЕЛЕВ, А. И. КОРОЛЕВ, А. Д. КУЗОВКОВ, О. Ю. МАГИДСОН,
Н. Н. МЕЛЬНИКОВ, И. И. НОВИКОВ, А. В. ПАКШВЕР, Н. Г. ПУЧКОВ,
А. С. ХОХЛОВ, А. И. ШЕРЕШЕВСКИЙ, В. А. ЯКОВЛЕВ

РЕДАКЦИЯ КРАТКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ЭНЦИКЛОПЕДИИ

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

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

Краткая химическая энциклопедия. Ред. кол. И. Л. Кнунянц
(отв. ред.) и др. М., «Советская Энциклопедия»,
1967 (Энциклопедия. Словари. Справочники).
Т. 5. Т-Я. 1967. 1184 стр. с илл.

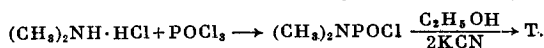
Сдано в набор 23 марта 1966 г. Том подписан к печати 8 сентября 1966 г.
Издательство «Советская Энциклопедия», Москва, Ж-28, Покровский бульвар, д. 8.
Т-10390. Тираж 80,5 тыс. экз. Заказ № 255. Формат 82×108¹/₁₆. Объем 37 физич. п. л., 62,16 усл. п. л.
Уч.-изд. л. 105,69. Цена 1 экз. книги 3 р. 30 к.

Печать с матриц, изготовленных в Ордена Трудового Красного Знамени Первой Образцовой типографии
имени А. А. Жданова Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР.
Москва, Ж-54, Валовая, 28.

Московская типография № 2 Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР.
Москва, Проспект Мира, 105. Заказ № 1568.

Т

ТАБУН (этиловый эфир диметиламида цианфосфорной кислоты), мол. в. 162,13 — бесцветная подвижная жидкость; т. пл. — 50°, т. кип. ок. 220°; d_4^{20} 1,082; n_D^{20} 1,424; давление насыщенного пара 0,073 мм рт. ст. при 20°, летучесть (максимальная концентрация) 0,6 мг/л при 20°; в воде растворим ограниченно (ок. 10%), хорошо растворяется в органич. растворителях. Т. медленно гидролизуетс водой с образованием синильной к-ты и этилового эфира диметиламида фосфорной к-ты; скорость гидролиза значительно возрастает в присутствии щелочей. Т. энергично взаимодействует с водными р-рами аммиака и аминов, что используется для дегазации Т.; продукты гидролиза Т. ядовиты из-за присутствия в них синильной к-ты или ее солей. Т. можно получить след. образом:



Т. — судорожно-паралитич. ОВ с резко выраженным миотич. действием; смертельная концентрация 0,3 мг/л при экспозиции 1 мин.; концентрация 0,01 мг/л (2 мин.) вызывает сильный миоз; попадание на кожу 50—70 мг/кг капельно-жидкого Т. приводит к смертельному отравлению. Защитой от Т. служит противогаз и защитная одежда.

Лит.: Сартори М., Усп. химии, 1954, 23, № 1; Санитарно-химическая защита, под ред. Ю. В. Другова, М., 1959; Сондерс Б., Химия и токсикология органических соединений фосфора и фтора, пер. с англ., М., 1961; Лос К., Синтетические яды, пер. с нем., М., 1963; Руководство по токсикологии отравляющих веществ, Киев, 1964. Р. Н. Стерлин.

ТАКА-ДИАСТАЗА — ферментный препарат, получаемый из мицелия и спор гриба *Aspergillus* (*A. oryzae*, *A. niger* и др.); смесь различных ферментов, основные из к-рых: *амилаза*, *фосфатаза*, *рибонуклеаза* и *протеолитич. ферменты* (см. *Пептидгидролазы*). Т.-д. — желтовато-белый, гигроскопичный порошок; его амилолитич. активность очень высока: 1 г этого препарата может превратить в сахар 300 г крахмала. Т.-д. получают водной экстракцией мицелия с последующим осаждением белков спиртом. Препараты Т.-д. находят применение в спирто-водочной и пивоваренной пром-сти для сбраживания крахмала, в текстильной и хлебопекарной пром-сти, а также в научно-исследовательских целях.

ТАЛЛИЙ (Thallium) Тl — химич. элемент III гр. периодич. системы Менделеева, п. н. 81, ат. в. 204,37. Природный Т. состоит из двух стабильных изотопов с массовыми числами 203 (29,50%) и 205 (70,50%), имеет также ряд радиоактивных изотопов. Естественные радиоактивные изотопы Tl^{206} (RaE"), Tl^{207} (AcC"), Tl^{208} (ThC"), Tl^{210} (RaC") с периодами полураспада, равными соответственно 4,19 мин., 4,79 мин., 3,1 мин., 1,32 мин., встречаются в природе среди продуктов распада радиоактивных семейств урана, тория и актиния (см. *Радиоактивные ряды*). Из искусственных радиоактивных изотопов Т. наиболее важен Tl^{204}

($T^{1/2}$ = 3,56 года). Сечение захвата тепловых нейтронов атомом Т. $3,4 \pm 0,5$ барн. Конфигурация внешних электронов атома Т. $6s^2 6p$. Энергии ионизации (в эв): $\text{Tl}^0 \rightarrow \text{Tl}^+ \rightarrow \text{Tl}^{2+} \rightarrow \text{Tl}^{3+} \rightarrow \text{Tl}^{4+}$ соответственно равны 6,106; 20,42; 29,8; 50,0.

Т. открыт в 1861 У. Круксом при спектроскопич. исследовании состава шламов сернокислотного произ-ва (в остатках после выделения селена). Свое название элемент получил по характерной зеленой линии спектра ($\lambda = 5350,46 \text{ \AA}$) (от лат. *thallus* — распускающаяся ветка). Несколько позднее независимо от У. Крукса Т. был обнаружен А. Лями, к-рый впервые выделил его в свободном состоянии, установил металлич. природу и основные химич. свойства.

Среднее содержание Т. в земной коре составляет $3 \cdot 10^{-4}$ вес. %, т. е. примерно равно содержанию У и Мо и больше, чем Sb, Cd, Bi, Hg, Ag, Au и нек-рых др. металлов. Т. относится к числу *рассеянных элементов*. Он найден в виде ничтожных примесей в различных горных породах, почвах, золе многих каменных углей, отдельных видах растений, воде нек-рых морей и минеральных источников. Т. рассеян среди различных минералов др. элементов. Собственные же минералы Т. являются большой минералогической редкостью и практич. значения не имеют. Известно пять относительно мало изученных минералов Т.: лорандит TlAsS_2 (58,7—59,7% Тl); врбаит $\text{Tl(As, Sb)}_3\text{S}_6$ (29,5—32% Тl); гутчинсонит $(\text{Tl, Ag, Cu})_2\text{S} \cdot \text{PbS} \cdot 2\text{As}_2\text{S}_3$ (18—25% Тl); крукезит $(\text{Tl, Cu, Ag})_2\text{Se}$ (16—19% Тl) и авиценнит Tl_2O_3 (79,52% Тl), найденный впервые в 1956 в Узбекской ССР.

Т. встречается в месторождениях различного генезиса. В магматич., пегматовых и пневматолитич. типах месторождений Т. парагенетически связан с литофильными элементами — К, Rb, Cs, имеющими близкие с ним ионные радиусы. Он содержится в мусковите, биотите, амазоните (в количествах тысячных — сотых долей процента), лепидолите, поллуците (сотые — десятые процента) и др. силикатных минералах. В гидротермальных процессах поведение Т. резко изменяется. Здесь он проявляет свойство халькофильного элемента и ассоциируется гл. обр. с сульфидными минералами Pb, Zn, Cu, Fe, Hg, As, Sb — содержится в галените, сфалерите, марказите, пирите, халькопирите, часто в реальгаре, аурипигменте, антимоните, киновари и др. (в среднем в тысячных, иногда десятых долях процента). Собственные минералы Т. изредка обнаруживаются в низкотемп-рных месторождениях гидротермального типа (напр., с реальгаром и аурипигментом). При образовании осадочных месторождений Т. вновь ассоциируется с К, Rb, Cs — содержится, напр., в карналлите, сильвине (в десятитысячных долях процента), а также с Mn. Концентрация Т. в нек-рых минералах марганца, напр. в псиломелане и пиролюзите, достигает иногда сотых долей процента.

Практич. значение имеют скопления Т. в гидротермальных месторождениях сульфидных руд — полиметаллических и колчеданных, в процессе переработки к-рых происходит концентрирование Т.

Физические и химические свойства. Т. — серебристо-белый металл с сероватым оттенком, на воздухе быстро окисляется, на поверхности свежего разреза появляются цвета побежалости вследствие образования закиси Т. Металлич. Т. при атм. давлении имеет две кристаллич. модификации — α и β , с темп-рой полиморфного превращения 230—234°. При высоких давлениях образуется третья модификация — γ -Тl. Тройная точка, отвечающая равновесию α -, β -, γ -Тl, лежит при темп-ре 115° и давлении 38,5 кбар. α -Тl (низкотемп-ная модификация) имеет гексагональную плотно упакованную кристаллич. решетку, $a = 3,4496 \text{ \AA}$, $c = 5,5137 \text{ \AA}$ (18°); β -Тl (высокотемп-ная модификация) — объемноцентрированную кубич. решетку, $a = 3,871 \text{ \AA}$ (250°); γ -Тl — гранецентрированную кубич. решетку. Ат. радиус Т. 1,71 $\text{\AA}$, ионные радиусы (по Гольдшмиту) $\text{Tl}^+ 1,49 \text{ \AA}$; $\text{Tl}^{3+} 1,05 \text{ \AA}$.

По физич. свойствам Т. близок к свинцу. Плотн. Т. в твердом состоянии: α -Тl 11,85 (20°), β -Тl 11,54 (244°); в расплавленном состоянии: 11,289 (306,5°), 11,250 (330°), 10,87 (580°); т. пл. 303°, т. кип. 1457°. Теплота плавления 5,04 ккал/г; теплота испарения 189,9 ккал/г (1457°); теплота полиморфного превращения α -Тl $\rightarrow$ β -Тl 0,4 ккал/г; теплота сублимации α -Тl 209,3 ккал/г (25°), β -Тl 210,0 ккал/г (25°). Зависимость давления пара Т. (мм рт. ст.) от темп-ры: для твердого состояния (523—566° К). $\log P = -\frac{9326}{T} + 8,713$; для расплавленного состояния (845—

900° К) $\log P = -\frac{8925}{T} + 7,993$. Для более высоких темп-р давление пара в мм рт. ст.: 1,0 (825°); 100,0 (1196°); 400,0 (1364°). Уд. теплоемкость (кал/г·град) 0,031 (20°); средние значения: для твердого состояния — α -Тl 0,0324 (20—230,9°), β -Тl 0,0351 (234,4—301°); для жидкого состояния 0,0367 (303—500°). Термический коэфф. линейного расширения α -Тl $28,0 \cdot 10^{-6}$ (20°), β -Тl $41,5 \cdot 10^{-6}$ (240—280°). Уменьшение объема Т. при затвердевании составляет 3,23%. Теплопроводность (кал/см·град·сек) в твердом состоянии 0,093 (20°), 0,0958 (90°); в расплавленном состоянии 0,059 (350°). Зависимость поверхностного натяжения Т. (дин/см²) от темп-ры (310—500°): $\sigma = 464,5 - 0,080(t - 303)$. Уд. электросопротивление (мком·см): 18(0°), 74(303°). Термич. коэфф. электросопротивления $5,177 \cdot 10^{-3} - 3,98 \cdot 10^{-3}$ (0—100°). Темп-ра перехода Т. в сверхпроводящее состояние 2,39° К. Т. диамагнитен. Его уд. магнитная восприимчивость равна $-0,249 \cdot 10^{-6}$ (30°). Эффект Холла $+2,4 \cdot 10^{-4}$. Работа выхода электронов 3,6 эв. Металлич. Т. имеет высокую пластичность и низкую прочность. При холодной обработке Т. подвержен наклепу и становится жестким (в отличие от свинца). Модуль упругости Т. 810 кГ/мм², предел прочности при растяжении 0,9 кГ/мм². Твердость по Бринеллю 2,47—2,9 кГ/мм², по Моосу 1,3.

В химич. соединениях Т. одно- и трехвалентен. Кроме того, для Т. характерно образование соединений, в состав к-рых он входит одновременно в двух указанных степенях окисления. Соединения одновалентного Т. более устойчивы, чем трехвалентного, поэтому в осн. Т. проявляет себя как одновалентный элемент. Одновалентный Т. имеет много общих свойств со щелочными металлами. Вместе с тем он проявляет сходство с элементами подгруппы меди в их одновалентном состоянии, а также с Hg_2^{2+} , Hg_2^{+} и Pb^{2+} , его ближайшими соседями по шестому периоду системы Менделеева. Такое сочетание химич. свойств является отличительной особенностью Т.

Сходство одновалентного Т. со щелочными металлами проявляется в аналогии свойств многих соединений, напр. в образовании хорошо растворимых в воде гидроокисей, растворимых нитратов, карбонатов, феррицианидов и др. Кроме того, одновалентный Т., подобно щелочным металлам, входит в состав квасцов, шейтов, образует полисульфиды, полииодиды, алкоголяты, а также соединения с различными комплексными анионами, в т. ч. аналогично К, Rb, Cs малорастворимые хлороплатинат, гексанитрокобальтиат и др. Многие соединения одновалентного Т. и щелочных металлов изоморфны. Однако, в отличие от щелочных металлов, одновалентный Т. образует малорастворимые в воде галогениды, сульфид, хроматы и др. Это сближает его с одновалентными Ag, Cu, Au, Hg и с двухвалентными Pb и Hg. Галогениды одновалентного Т., аналогично галогенидам одновалентных Ag и Au, светочувствительны. Нек-рая аналогия химич. свойств Т. и золота проявляется также в трехвалентном их состоянии, напр. в образовании комплексных анионов типа MeX_4^- и в способности экстрагироваться органич. растворителями из растворов, содержащих галогеноводородные кислоты.

В ряду напряжений Т. стоит между индием и кобальтом, его нормальный электродный потенциал Tl/Tl^+ равен $-0,336 \text{ в}$. Нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+$ (25°) в одномолярном сернистом р-ре $+1,221 \text{ в}$, в хлорнокислом (1 моль/1000 г H_2O) $+1,247 \text{ в}$. Поэтому окисление одновалентного Т. в трехвалентный возможно только сильными окислителями — хлором, бромом, надсерной к-той и ее солями (персульфатами), перманганатом, царской водкой и др. Соединения трехвалентного Т. легко восстанавливаются в кислых р-рах сульфитами, иодидами, сероводородом и др. восстановителями. Металлич. Т. хорошо растворяется при нагревании в азотной, серной и хлорной к-тах с образованием соответствующих солей одновалентного Т. В соляной к-те Т. растворяется с трудом вследствие образования малорастворимого хлорида Т. Со щелочами металлич. Т. практически не реагирует. Вода, не содержащая свободного кислорода, не взаимодействует с Т. В присутствии кислорода Т. медленно растворяется в воде с образованием гидроокиси $\text{Tl}(\text{I})$. Т. не взаимодействует непосредственно с азотом, аммиаком и сухой двуокисью углерода. С водородом он непосредственно реагирует только в особых условиях (напр., в дуге постоянного тока, между Cu -анодом и Tl -катодом при давлении водорода, равном $\sim 4 \text{ атм}$) с образованием газообразного нестойкого гидрида TlH . Металлич. Т. легко вступает в реакцию с галогенами, при нагревании реагирует с серой, труднее — с фосфором. С кислородом Т. образует закись Tl_2O и окись Tl_2O_3 . Существование перекисных соединений одновалентного Т. достоверно не установлено.

Закись Tl_2O — черный гигроскопич. порошок, плотн. 9,52 (16°), теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -41,9 \text{ ккал/моль}$; т. пл. $\sim 303^\circ$; при нагревании на воздухе окисляется, при высоких темп-рах легко возгоняется с частичным разложением на металлический Т. и кислород. При взаимодействии с водой Tl_2O образует TlOH . Закись Т. получают при длительном восстановлении Tl_2O_3 водородом (в течение нескольких дней при 150—185°) либо путем дегидратации TlOH и др. методами. Гидроксид $\text{Tl}(\text{I}) \text{TlOH}$ кристаллизуется в виде желтых призматич. игл. Теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -56,9 \text{ ккал/моль}$. Растворимость TlOH в воде, моль/л: 1,15 (0°), 1,58 (19,5°), 1,80 (29°), 5,71 (90°). Р-р TlOH — сильное основание, поглощающее CO_2 и взаимодействующее со стеклом и фарфором. Получают TlOH при взаимодействии в р-ре эквивалентных количеств Tl_2SO_4 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

или окислением гранулированного Т. кислородом в смеси с парами воды. Разбавленный р-р TiOH (до $\sim 0,1 \text{ N}$) может быть получен восстановлением Ti_2O_3 перекисью водорода.

О к и сь Ti_2O_3 — черный или темно-коричневый кристаллич. порошок с кубич. объемноцентрированной решеткой типа Mn_2O_3 , $a = 10,540 \text{ \AA}$, плотн. (черной окиси) $10,038 (0^\circ)$; теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -84,5 \text{ ккал/моль}$; т.пл. $\sim 717^\circ$ (под давлением 1 атм кислорода). Равновесное давление кислорода при термич. диссоциации Ti_2O_3 с образованием Ti_2O в мм рт. ст.: $7,2 (400^\circ)$; $9,8 (500^\circ)$; $37,7 (650^\circ)$. Окись Т. несколько менее летуча, чем закись Т., поэтому обычно при восстановительных процессах возгоны бывают больше обогащены Т. Ti_2O_3 получают при окислении солей одновалентного Т. в относительно сильнощелочной среде перекисью водорода либо путем дегидратации гидратных форм окиси и др. методами. Гидрат окиси $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ коричневого цвета, имеет ту же кристаллич. решетку, что и безводная окись. Гидратированная окись Т. осаждается щелочью в зависимости от концентрации исходного р-ра при рН $1 (5,9 \text{ г/л Ti})$ — $3,5 (0,05 \text{ г/л Ti})$. Ti_2O_3 и $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ практически нерастворимы в воде. Гидрат окиси Т. — слабое основание; в конц. р-рах щелочей проявляет очень слабо выраженные кислотные свойства (в меньшей степени, чем гидроокись индия), образуя таллаты. При нагревании смесей Ti_2O_3 с окислами щелочных металлов в токе кислорода получены MeTiO_2 , где $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$, и Li_3TiO_3 . Соединения трехвалентного Т. легко гидролизуются.

Наибольшее значение для технологич. процессов и нек-рых областей применения имеют сульфаты, хроматы и нек-рые галогениды одновалентного Т.

Ф т о р и д TiF — бесцветные кристаллы ромбич. сингонии, $a = 5,18 \text{ \AA}$, $b = 5,49 \text{ \AA}$, $c = 6,08 \text{ \AA}$; плотн. $8,36 (20^\circ)$; теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -77,3 \text{ ккал/моль}$ (aq), т.пл. 327° . TiF хорошо растворим в воде — $78,8 \text{ вес. \%}$ (20°) (в противоположность остальным галогенидам, растворимость к-рых понижается от TiCl к TiBr и TiI).

Х л о р и д TiCl — белый кристаллич. порошок, имеет кубич. объемноцентрированную решетку типа CsCl , $a = 3,83 \text{ \AA}$, либо кубич. гранецентрированную решетку типа NaCl , $a = 6,30 \text{ \AA}$. Вторая модификация TiCl (так же как и соответствующая TiBr) получена при испарении соли в вакууме и последующем осаждении ее на поверхности кристаллов NaCl , KBr , KJ и др. Плотн. TiCl (кристаллов типа CsCl) $7,00 (30^\circ)$; теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -48,99 \text{ ккал/моль}$; т.пл. 430° . Давление пара TiCl (мм рт. ст.) (определенное по точкам кипения): $5,6 (523^\circ)$; $32,7 (609^\circ)$; $146,3 (693^\circ)$; $584,5 (802^\circ)$. Ниже $\sim 460^\circ$ хлорид Т. в газообразном состоянии ассоциирован в виде Ti_2Cl_2 . Растворимость TiCl в воде, ммоль/л: $6,7 (0^\circ)$; $14,2 (20^\circ)$; $16,07 (25^\circ)$; $32,65 (50^\circ)$. Растворимость TiCl в р-рах HCl и хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов по мере возрастания их концентрации сначала падает, затем, проходя через минимум, возрастает (так же как и растворимость TiBr и TiI в р-рах соответствующих бромидов и иодидов).

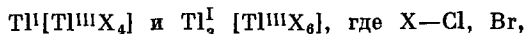
Б р о м и д TiBr — светло-желтый кристаллич. порошок, решетка кубич. объемноцентрированная типа CsCl , $a = 3,97 \text{ \AA}$ или кубич. гранецентрированная типа NaCl , $a = 6,58 \text{ \AA}$. Плотн. TiBr (кристаллов типа CsCl) $7,5$; теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -41,2 \text{ ккал/моль}$; т.пл. 460° . Растворимость TiBr в воде, ммоль/л: $1,67 (20^\circ)$, $2,0 (25^\circ)$.

И о д и д TiI — ярко-желтый (иногда в процессе получения — красный) кристаллич. порошок. При 165 — 174° претерпевает полиморфное превращение.

Низкотемп-рная его модификация — желтая, имеет ромбич. кристаллич. решетку, $a = 5,24 \text{ \AA}$, $b = 4,57 \text{ \AA}$, $c = 12,92 \text{ \AA}$; плотн. $7,29$; высокотемп-рная — красная, имеет кубич. объемноцентрированную решетку типа CsCl , $a = 6,94 \text{ \AA}$; плотн. $7,45$. Указано на существование модификации TiI с кубич. гранецентрированной решеткой типа NaCl , $a = 6,94 \text{ \AA}$, полученной при испарении соли в вакууме и последующем осаждении ее на кристаллах LiF . Теплота образования TiI $\Delta H_{298}^\circ = -29,7 \text{ ккал/моль}$, т.пл. 440° . Растворимость TiI в воде, ммоль/л: $0,19 (20^\circ)$; $0,254 (25^\circ)$.

Г а л о г е н и д ы трехвалентного Т. (так же как и др. его соединения) менее изучены, чем галогениды одновалентного. TiF_3 (так же как и TiCl_3 , TiBr_3) — весьма гигроскопичная соль; плотность $8,36 (25^\circ)$; теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -136,9 \text{ ккал/моль}$; т.пл. $\sim 550^\circ$ (с разл.). TiCl_3 кристаллизуется в моноклинной сингонии, решетка типа YCl_3 , $a = 6,54 \text{ \AA}$, $b = 11,33 \text{ \AA}$, $c = 6,32 \text{ \AA}$; $\beta = 110,2^\circ$. Теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -83,9 \text{ ккал/моль}$; т.пл. $\sim 155^\circ$ (с разл.). Тетрагидрат трихлорида Т. $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — кристаллы ромбич. сингонии, $a = 12,29 \text{ \AA}$, $b = 10,58 \text{ \AA}$, $c = 6,44 \text{ \AA}$; плотн. $3,03$; теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -367,7 \text{ ккал/моль}$. TiBr_3 в безводном состоянии (без примеси TiBr) не выделен. Тетрагидрат трибромида $\text{TiBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — кристаллы ромбич. сингонии, $a = 12,77 \text{ \AA}$, $b = 10,88 \text{ \AA}$, $c = 6,68 \text{ \AA}$; плотн. $3,69$; теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -334,6 \text{ ккал/моль}$. Получены хлоробромиды $\text{TiClBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiCl}_2\text{Br} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ фторобромид TiFBr_2 и др. Триодид Т. в кристаллич. состоянии является полиидом одновалентного Т. $\text{Ti}[J \cdot J_2]$, изоморфным с полиидами Rb и Cs . В р-рах наблюдается равновесие $\text{Ti}[J \cdot J_2] \rightleftharpoons \text{TiJ}_3$.

При взаимодействии галогенидов одно- и трехвалентного Т. образуются соответствующие комплексные галогениды, в к-рых Т. находится в различных валентных состояниях:



в т.ч. хлоробромиды $\text{Ti}^{\text{I}} [\text{Ti}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{Br}_2]$, $\text{Ti}_3^{\text{I}} [\text{Ti}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{Br}_2]$ и др. Различные галогениды Т. (одно- и трехвалентного) образуют многочисленные соединения с галогенидами др. металлов.

Сульфат Ti_2SO_4 — бесцветные кристаллы ромбич. сингонии, $a = 5,86 \text{ \AA}$, $b = 10,57 \text{ \AA}$, $c = 1,76 \text{ \AA}$; плотн. $6,765 (20^\circ)$; теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -221,7 \text{ ккал/моль}$; т.пл. 645° , при 500 — 505° имеет энантиотропное полиморфное превращение. Растворимость в воде, вес. %: $2,63 (0^\circ)$, $5,23 (25^\circ)$, $6,45 (35^\circ)$, $9,80 (60^\circ)$. В р-рах серной к-ты растворимость Ti_2SO_4 возрастает. Получены инконгруэнтно растворимые кислые сульфаты $\text{Ti}_3\text{H}(\text{SO}_4)_4$, TiHSO_4 и $\text{Ti}_2\text{H}_2(\text{SO}_4)_3$. Триталлийсульфат $\text{Ti}_3\text{H}(\text{SO}_4)_4$ кристаллизуется в тригональной сингонии, имеет энантиотропное полиморфное превращение при 155 — 159° и плавится с разложением, начиная с 198° . Бисульфат TiHSO_4 имеет энантиотропные полиморфные превращения при 40 — 49° , 96 — 108° , 113 — 120° и плавится при 124 — 128° без разложения; из сернокислых р-ров ниже 40 — 49° TiHSO_4 кристаллизуется в виде стабильной α -модификации (кристаллы ромбич. сингонии) и метастабильной β -модификации (кристаллы моноклинной сингонии). Трисульфат $\text{Ti}_2\text{H}_2(\text{SO}_4)_3$ — кристаллы кубич. сингонии. Сульфат Т. образует многочисленные соединения с сульфатами др. металлов, в частности с сульфатами трехвалентных элементов — соответствующие квасцы [напр., $\text{TiAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$], с сульфатами двухвалентных металлов — шениты [напр., $\text{Ti}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], кроме того, $\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$,

$Tl_2SO_4 \cdot 2CdSO_4$ и др. При взаимодействии Tl_2O_3 с р-рами серной к-ты получены $TlOH \cdot SO_4 \cdot 2H_2O$ и $HTl(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Трехвалентный Т. квасцов не образует: при взаимодействии с сульфатами одновалентных металлов получены, в частности, соединения — $MeTl(SO_4)_2 \cdot 2.5H_2O$ ($Me = Li, Na$), $MeTl(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($Me = K, Rb, NH_4$), $Tl^I Tl^{III}(SO_4)_2$ и др.

Х р о м а т Tl_2CrO_4 — желтый кристаллич. порошок ромбич. сингонии, $a = 5,91 \text{ \AA}$, $b = 10,68 \text{ \AA}$, $c = 7,80 \text{ \AA}$; плотн. 6,91 (25°); теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -223,29 \text{ ккал/моль}$; т. пл. 633°, имеет энантиотропные полиморфные превращения при 330 и 520°.

Растворимость Tl_2CrO_4 в воде: 0,042 г/л (20°), 0,2 г/100 г (100°). В **и х р о м а т** $Tl_2Cr_2O_7$ — кристаллы оранжевого цвета; плотн. 5,50 (25°); плавится с разложением по перитектич. реакции — начало разложения (первое появление жидкой фазы) 354—358°, темп-ра полного плавления 360—365°. $Tl_2Cr_2O_7$ осаждается из нейтральных и кислых р-ров солей одновалентного Т. р-рами хромового ангидрида или бихромата натрия. При осаждении Т. бихроматами калия и аммония наблюдается адсорбционное сосаждение осадителей. Бихромат Т. — инконгруэнтно растворимое соединение, практически нерастворимое в р-рах хромового ангидрида и бихроматов натрия, калия и аммония большого диапазона концентраций. Других изополихроматов Т. не образует. Получено соединение $Tl[Tl^{III}Cr_2O_7]$.

Т. в одно- и трехвалентном состояниях способен к комплексобразованию как с органич., так и с неорганич. лигандами. Однако для трехвалентного Т. эта способность выражена значительно сильнее и его комплексные ионы в большинстве случаев резко превосходят по прочности комплексные ионы одновалентного Т. По устойчивости комплексных соединений $Tl(III)$ стоит первым в ряду трехвалентных элементов — $Tl > Bi > Sb > Fe > Cr > Al$. Для комплексов трехвалентного Т. характерны координационные числа 4 и 6. Известны металлоорганич. соединения трехвалентного Т. — $RTlX_3$, R_2TlX , R_3Tl (где R — алкил-, арил- и др. органич. радикалы; X — ионы галогенов или кислотные остатки) и одновалентного Т. — RTl (циклопентадиенил и метилциклопентадиенилталлий).

Т. образует сплавы с большинством металлов. Двойные системы Tl с Cu, Al, Zn, Ga, Mn, Ni, Co (так же как и с As, Se, Te, P и S) характеризуются расслаиванием — имеют области ограниченной растворимости компонентов в жидком состоянии. С Ag, Au, Ge, Cd и Sn Т. образует системы с простой эвтектикой. Известны интерметаллич. соединения Т. (конгруэнтно плавящиеся: $TlLi$, $TlNa$, TlK , $TlCa$, $TlSr$, $TlBa$, $TlMg$, $TlLa$, Tl_3La , $TlCe$, Tl_3Ce , $TlPr$, Tl_3Pr , $TlPt$ и др. и инконгруэнтно плавящиеся $TlNa_2$, Tl_3Ca , $TlCe_2$, $TlPr_2$ и др.) и твердые р-ры различной концентрации по протяженности (напр., в системах $Tl-In$, $Tl-Pb$, $Tl-Bi$, $Tl-Mg$, $Tl-Sb$ и др.). При исследовании систем $Tl-Pb$ и $Tl-Bi$ впервые было установлено образование соединений переменного состава — бертоллидов (Н. С. Курнаков).

Аналитическое определение. Качественно Т. обнаруживают спектральным методом, по окрашиванию пламени в зеленый цвет, многочисленными микрокристаллоскопич. реакциями, а также колориметрическими (в т. ч. применяемыми и для количественных определений) и др. При малых концентрациях Т. в анализируемом продукте его предварительно концентрируют с одновременным отделением от сопутствующих элементов. Применяют методы экстракции, напр. экстрагируют дитизонат одновалентного Т. из цианидно-дигидратных р-ров четыреххлористым углеродом или хлороформом, либо комплексные галогениды трехвалентного Т. эфиром из р-ров соответ-

ствующих галогеноводородных к-т; наиболее избирательна экстракция $Tl(III)$ диэтиловым эфиром из 1н. р-ра HBr . Используют также методы хроматографии и соосаждения как органическими (напр., ион $TlCl_4^-$ соосаждается с осадком, образующимся при взаимодействии *n*-диметиламиноазобензола и метилового оранжевого), так и неорганич. реагентами (напр., Tl^+ соосаждается с иодидом серебра и др.). Применяют методы соосаждения Т. (при достаточных его концентрациях), напр. тиомочевойной, обеспечивающей практически полное отделение Т. от сопутствующих ему металлов: из нитратных р-ров осаждаются Tl^+ и Pb^{2+} , из перхлоратных — только Tl^+ .

Относительно высокие концентрации Т., напр. в нек-рых технич. продуктах, химич. препаратах и сплавах, определяют весовыми или объемными методами. В отдельных случаях Т. определяют в виде хромата Tl_2CrO_4 (осаждаемого из аммиачного р-ра хроматом калия; нек-рые мешающие определению элементы удерживают в р-ре различными комплексобразующими реагентами) или иодида TlI (при осаждении его из уксуснокислой среды в присутствии комплексона III для повышения избирательности реакции) и многих др. весовых форм. Определение Т. непосредственно в присутствии сопутствующих ему элементов — Zn, Cd, Cu, Fe, Al, Ni, Co, Sb и др. — проводят в кислых р-рах в виде бихромата $Tl_2Cr_2O_7$, осаждающего его р-рами хромового ангидрида или бихромата натрия (при этом концентрации Pb, Bi, Ag и Hg не должны превышать нек-рых предельных значений). Высокой избирательностью обладают методы определения Т. в форме тионалидата $C_{12}H_{10}ONSTl$ при осаждении его из тартратно-цианидных щелочных р-ров тионалидом, растворенным в ацетоне, в виде рейнкеата $Tl[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ и нек-рые др.

Объемные методы количественного определения Т. основаны гл. обр. на окислении иона Tl^+ (напр., броматом, нашедшим наибольшее применение, иодатом, перманганатом и др.) или восстановлении Tl^{3+} (напр., иодидом калия при иодометрич. определении Т.). Для определения малых количеств Т. предложено, в частности, радиометрич. титрование иона Tl^+ (тетрафенилборнатрием, иодидом калия и др. в присутствии Tl^{3+} как индикатора). Разработано радиоактивационное определение следов Т. Применяют спектральные, полярографич. и колориметрич. методы определения микроконцентраций Т. При колориметрич. определении Т. используют, в частности, осаждение ионов $TlCl_4^-$ или $TlBr_4^-$ органич. красителями трифенилметанового ряда — метиловым фиолетовым, роданином B и др. с последующей экстракцией образующихся соединений органич. растворителями (толуолом, бензолом). Определение $Tl(III)$ по реакции с метиловым фиолетовым (мешают Sb и Au, к-рые предварительно отделяют) получило широкое применение в аналитич. практике.

Получение. Произ-во Т. связано с комплексной переработкой сульфидных руд цветных металлов. Сырьем служат отходы и полупродукты свинцово-цинковых, медеплавильных и сернокислотных заводов — агломерационные и обжиговые пыли, возгоны плавильных печей, медно-кадмиевые кеки, получаемые при очистке цинкового электролита, хлоридные дроссы от рафинирования кадмия, шламы и др. Содержание Т. в сырье колеблется от тысячных долей до целых процентов.

Технологич. процесс извлечения Т. из разнообразного и сложного по составу сырья (основные компоненты к-рого Zn, Cd, Cu, Pb, Fe и др.) в целом складывается из его разложения с переводом Т. в р-р, получения концентрата Т., очистки концентрата от сопутствующих металлов и, наконец, получения Т.

различной степени чистоты. Иногда применяют предварительное обогащение исходных продуктов с получением вторичных возгонов путем окислительного, восстановительного (с углем) или хлорирующего (с хлоридом натрия) обжига. Т. извлекают из сырья кислотным или водным выпелачиванием (в последнем случае иногда добавляют соду). Для облегчения выпелачивания нек-рые виды сырья (напр., содержащие сульфиды) иногда подвергают предварительному окислительному обжигу. Применение в последнее время сульфатизации конц. серной к-той в кипящем слое (с подачей сжатого воздуха) при 300—350° интенсифицирует процесс разложения сырья и обеспечивает извлечение всех его ценных компонентов.

Для получения концентрата Т. его осаждают из р-ров, в зависимости от принятой технологич. схемы произ-ва, в виде хлорида, иодида, сульфида, хромата, бихромата или (после предварительного окисления Т. перманганатом либо персульфатом) в виде гидрата окиси. Распространенным методом выделения Т. из р-ров является цементация его на цинке (по реакции $2\text{Tl}^+ + \text{Zn}^0 \rightleftharpoons 2\text{Tl}^0 + \text{Zn}^{2+}$). Применяют также выделение Т. амальгамой цинка. В последнее время предложено извлечение и концентрирование Т. методами экстракции и ионного обмена. Дальнейшая очистка химич. концентратов Т. основана на различии в растворимости соединений Т. и сопутствующих ему металлов и в др. физико-химич. свойствах разделяемых элементов. Процесс очистки обычно состоит из ряда операций, чаще всего — последовательного осаждения различных малорастворимых соединений (после растворения первого концентрата Т.). Сульфидный концентрат Т., напр., обрабатывают р-ром серной к-ты и Т. из р-ра затем осаждают (для дополнительной очистки) в виде хлорида. Хлоридный концентрат Т. сульфатизируют конц. серной к-той при 300—400°, сульфатный продукт (после измельчения с добавлением воды) обрабатывают р-ром кальцинированной соды для осаждения карбонатов Cd, Zn, Fe (Тl остается в р-ре). Из очищенных р-ров после подкисления серной к-той (при наличии в р-ре свинца он может осаждаться в форме $\text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$) Т. выделяют цементацией на цинке в виде губчатого металла. Разделение металлов при амальгамном методе получения Т. проводят, подвергая амальгаму анодному окислению в различных электролитах, последовательно выделяя при этом вначале цинк, кадмий, свинец, а затем Т., к-рый осаждают на катоде в виде губки. Таллиевую губку промывают, брикетируют и переплавляют под слоем щелочи (или древесного угля).

Металлич. Т. высокой чистоты, удовлетворяющий требованиям полупроводниковой техники (содержание каждой примеси не более $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-6}\%$), получают в результате сочетания химических (щелочное рафинирование с добавлением окислителей KNO_3 или NaNO_3), электрохимических (анодное растворение Т. с последующим осаждением его на катоде) и кристаллизационных методов очистки (зонное плавление или вытягивание из расплава). Предложено также амальгамное рафинирование Т. и др. методы. Слитки металлич. Т. сохраняют (для предохранения от окисления) герметически закрытыми под прокипяченной дистиллированной водой либо покрывая его поверхность слоем парафина или лака. Соединения Т. получают чаще всего из металлич. Т., подвергая их, в случае необходимости, дополнительной очистке.

Применение. Т. и его соединения имеют разнообразное применение, однако общее потребление Т. не велико. Наиболее важным является использование Т. в материалах для инфракрасной оптики, в полупроводниках и кристаллофосфорах (употребляемых для обнаружения и измерения радиоактивных излучений).

Монокристаллы твердых р-ров бромида и иодида Tl(I) , а также бромида и хлорида Тl имеют широкую область пропускания ИК-излучения. Их применяют в различного рода оптич. приборах, работающих в ИК-области спектра. Могут быть использованы также монокристаллы TlCl и TlBr . Нек-рые соединения Т. (карбонат и др.) служат для изготовления оптич. стекол с высокой преломляющей способностью. Т. применяют в произ-ве селеновых выпрямителей, обратное напряжение к-рых при введении Т. в состав верхнего электрода повышается до 40 в (вместо 30 в у обычных выпрямителей). Сульфид и окисульфид Т. (таллофид) используют для фотоэлементов и фотосопротивлений, чувствительных к действию ИК-лучей. Т. в виде TlBr и TlI нашел также применение в скитилиационных счетчиках (для β - и γ -излучений) как активатор щелочногалогенных кристаллофосфоров. Известно большое число др. фосфоров, активированных таллием. Т. используют в люминесцентных лампах специального назначения, напр. эритемного действия и др. Таллиевая газоразрядная лампа, наполненная аргоном и парами Т., обеспечивает монохроматич. излучение ($\lambda = 5350\text{Å}$) и служит для градуировки спектральных приборов, контроля фотопленок и т. д. Радиоактивный изотоп Tl^{204} как источник β -излучения применяют в различных приборах, в частности для контроля производственных процессов (измерения толщины покрытий и изделий и т. д.), для снятия электростатич. заряда (напр., в текстильном и бумажном произ-ве) и пр.

Т. является компонентом ряда практически важных сплавов (гл. обр. в сочетании со свинцом) — подшипниковых (напр., сплав состава 72% Pb, 15% Sb, 5% Sn и 8% Тl превосходит лучшие оловянные подшипниковые сплавы), коррозионноустойчивых (напр., сплав 70% Pb, 20% Sn и 10% Тl устойчив к воздействию соляной и азотной к-т), легкоплавких и др. Амальгама Т. (~ 8,5% Тl) затвердевает при -60° и поэтому применяется для измерения низких темп-р и в других случаях, когда нужен жидкий металл при низких темп-рах. Металлич. Т. и нек-рые его соединения являются катализаторами ряда реакций. Соединения Т. (в частности, муравьино- и малоновокислые) применяют для изготовления тяжелых жидкостей, с помощью к-рых разделяют минералы по их уд. весу; соединения Т. могут быть использованы как антидетонаторы топлива в двигателях внутреннего сгорания и для др. целей.

Т. и его соединения весьма токсичны. Tl_2SO_4 наиболее распространенный таллиевый яд, не имеющий ни запаха, ни вкуса, применяют в борьбе с грызунами (см. Зооциды).

Лит.: Григорович А. Н., Таллий и его промышленное получение, Алма-Ата, 1960; Коренман И. М., Аналитическая химия таллия, М., 1960; Кульба Ф. Я., Миرون В. Е., Химия таллия. (Комплексные соединения), Л., 1963; Таллий. Основные черты геохимии и минералогии, генетические типы месторождений и геохимические провинции, М., 1960; Рассеянные металлы (индий, таллий, таллий, рений). Области освоения и возможного применения, под ред. К. А. Вольшакова, М., 1959; Химия редких и рассеянных элементов, под ред. К. А. Вольшакова, М., 1965 (Химия и технология редких и рассеянных элементов, т. 1); Меерсон Г. А., Зеликман А. Н., Металлургия редких металлов, М., 1955; Зеликман А. Н., Крейн О. Е., Самсонов Г. В., Металлургия редких металлов, 2 изд., М., 1964; Gmelin, 8 Aufl., Syst.-Num. 38, Thallium, B., 1940; Pascall, t. 6, P., 1961; Mellor, v. 5, L.—N. Y.—Toronto, 1952; Ullmann, 3 Aufl., Bd 16, Münch.—B., 1965; Справочник по редким металлам, пер. с англ., М., 1965, с. 669—77.

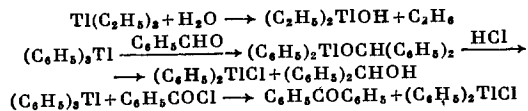
И. И. Башкирова.

ТАЛЛИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

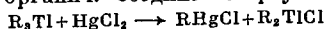
соединения, содержащие связь углерод — таллий; известны трех типов: R_3Tl , R_2TlX и RTlX_2 , где R — любой органич. радикал, а X — Cl, Br, J, NO_3 , CN, OR и др. Названия Т. с. строятся след. образом: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Tl}$ — трифенилталлий, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TlCl}$ — хлори-

стый дифенилталлий; $C_6H_5TiCl_2$ — хлористый фенилталлий; $[(C_6H_5)_2Ti]_2O$ — окись дифенилталлия.

Наиболее реакционноспособны третичные Т. с., по свойствам напоминающие *цинкорганические соединения*. Они чувствительны к влаге воздуха (но не к кислороду), алкилируют (арилируют) альдегиды и хлорангидриды с образованием соответственно спиртов и кетонов:

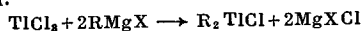


Вторичные и первичные Т. с. в реакции такого рода не вступают. Сулема взаимодействует с Т. с., причем образуются органич. соединения ртути:

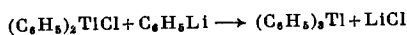


Нагревание три- или дифенилталлия с металлич. ртутью приводит к дифенилртути.

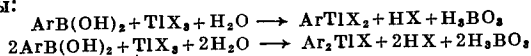
Вторичные Т. с. наиболее доступны и изучены; их получают действием реактива Гриньяра на трехгалогеноталлий:



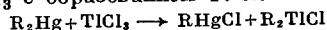
Этим способом нельзя получить Т. с. двух других типов. Третичные Т. с. образуются при обработке вторичных Т. с. литий- или натрийорганич. соединениями:



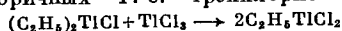
Ароматич. Т. с. удобно получать через арилборные к-ты:



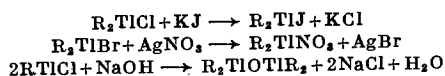
Симметричные *ртутьорганические соединения* реагируют с $TiCl_3$ с образованием Т. с.:



Т. с. типа $RTiX_2$ могут быть получены дезалкилированием вторичных Т. с. треххлористым таллием:



Вторичные Т. с. в р-рах способны к обмену анионов:



Лит.: Несмеянов А. Н., Соколик Р. А., Бор, алюминий, галлий, индий, таллий, М., 1964 (Методы элементорганической химии). Н. А. Несмеянов.

ТАЛЛОВОЕ МАСЛО — продукт переработки *мыва сульфатного*; сырое Т. м. — темноокрашенная вязкая жидкость, плотн. 0,96–0,99; содержит 30–60% *кислот смоляных*, 30–60% *жирных к-т* (олеиновой, линолевой и др.), 8–20% *нейтральных веществ*, 4–10% *нерастворимых в петролейном эфире* (окисленных) веществ, до 8% *влаги*, а также небольшое количество *дурнопахнущих примесей*. Т. м. из балансовой древесины содержит максимальное количество *смоляных к-т*, из заболонных отходов лесопиления — минимальное.

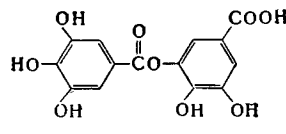
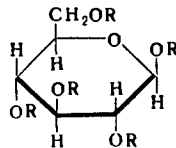
Осветление и дезодорацию Т. м. производят обработкой бензинового р-ра серной к-той или же перегонкой в вакууме. Перегнанное Т. м. содержит ок. 95% к-т (в том числе 30–45% *смоляных* и 50–65% *жирных*). Наиболее совершенная переработка сырого Т. м. — вакуум-ректификация на многоколонных аппаратах с целью выделения талловой канифоли и жирнокислотной фракции, содержащей 94–99% *жирных к-т*. Остаток от перегонки или ректификации — талловый пек — содержит окисленные и полимеризованные жирные и смоляные к-ты, эфиры жирных и смоляных к-т, фитостерин. Пек используется в омыленном виде (как клей-паста) для проклейки крафт-бумаги и картона и может перераба-

тываться с целью выделения фитостерина, а из последнего β-ситостерина.

Т. м. применяют в произ-ве эмульгаторов, олиф, сиккативов, линолеума, алкидных смол, мыла, как флотореагент и др. Талловые жирные к-ты — полноценные заменители пищевых жиров в лакокрасочной промышленности.

Лит.: Богомолов Б. Д., Соколова А. А., Побочные продукты сульфато-целлюлозного производства. (Химия и технология), М., 1962. Л. В. Гордон.

ТАННИН — смесь дубящих веществ, содержащихся в наростах (орешках), образующихся на листьях дуба, растений типа сумаха и др. Т. — химически неоднородное вещество, его наиболее характерной составной частью является сложный эфир глюкозы (I), где R — радикал *м-дигалловой к-ты* (II).



Т. — аморфный светло-желтый порошок, растворим в воде, глицерине, уксусном эфире; нерастворим в хлороформе, бензоле, сероуглероде и безводном спирте; осаждается слабыми р-рами соляной, серной и фосфорной к-т, NaCl, KCl, уксуснокислым калием. При растворении Т. в воде образуются коллоидные растворы; водный р-р Т. имеет кислую реакцию, обладает вяжущим вкусом и сильно дубящим действием, вращает плоскость поляризации вправо. При нагревании Т. разлагается с выделением пирогаллола, в щелочных р-рах окисляется, р-р при этом темнеет; восстанавливает щелочные р-ры окиси меди и солей благородных металлов; с солями железа ($FeCl_3$) образует сине-фиолетовый осадок. Характерным для Т. является его способность реагировать с желатиной и с белками, последние осаждают Т. из р-ров, образуя плотные альбуминаты. Количественно Т. может быть определен по методу, принятому в кожевенном и дубильно-экстрактном произ-ве.

Т. применяют для дубления кож, как протраву при крашении, при лечении воспалительных процессов слизистых полости рта и гортани, ожогов и язв, а также как противоядие при отравлениях солями серебра, ртути, свинца. Соединения Т. с закисными солями железа использовались ранее в качестве чернил.

Лит.: Арбузов Г. А., Шипков П. Ф., Товароведение растительных дубильных материалов, М.—Л., 1932; Химико-аналитический контроль в кожевенном и дубильно-экстрактном производстве, Сб. ч. 1, М., 1955 (Всес. единый метод исслед. в кожев., обувном и дубильно-экстрактном произ-водстве); К о л я к о в а Г. Е., в кн.: Дубильные материалы СССР, вып. 3, М.—Л., 1934; F i s c h e r E., B e r g m a n n M., Ber., 1919, 52, № 4, 829. С. А. Кырайтис.

ТАНТАЛ (Tantalum) Ta — химич. элемент V гр. периодич. системы Менделеева; п. н. 73, ат. в. 180,948. Имеет два природных изотопа: стабильный Ta^{181} (99,9877%) и радиоактивный Ta^{180} (0,0123%; $T_{1/2} = 10^{12}$ лет). Сечение захвата тепловых нейтронов атомом Т. 21,3 *барна*. В качестве радиоактивного индикатора в исследованиях обычно используется Ta^{182} (β-распад; $T_{1/2} = 115,1$ дня). Внешняя электронная оболочка атома Т. имеет строение $5d^3 6s^2$. Энергия ионизации (в эв): $Ta^0 \rightarrow Ta^+ \rightarrow Ta^{2+}$ соответственно равна 7,7 и 16,2.

Т. открыт в 1802 Экебергом; назван по имени героя древнегреч. мифологии Тантала, осужденного на вечную жажду, что отражает трудности, встретившиеся при растворении окисла Т. По физич. и химич. свойствам Т. очень близок к ниобию, так что долгое время их ошибочно принимали за один и тот же эле-

мент. Пластичный на холоду металл. Т. впервые получил в 1903 Болтон. В промышленном масштабе Т. начал производить в 1922 (США).

Содержание Т. в земной коре $2 \cdot 10^{-4}$ вес. %, т. е. запасы Т. составляют примерно 10% к запасам ниобия. Близость свойств Т. и ниобия обуславливает их геохимич. родство и всегда совместное нахождение в минералах, в к-рых ниобий изоморфно замещает Т. В свободном виде в природе Т. не встречается. Он концентрируется преим. в месторождениях пневматолито-гидротермального типа, прежде всего в карбонатах, в к-рых наряду с обычным пироксеном встречается и танталосодержащий пироксен с соотношением $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{Ta}_2\text{O}_5$ до 10 : 1. Добывают Т. пока преим. из руд пегматитовых месторождений, уд. вес к-рых в общих запасах Т. составляет лишь 9,2%. Из многочисленных минералов Т. и ниобия важнейшими для пром-сти являются танталит и колумбит (Fe, Mn) $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$, лопарит $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca}, \text{Sr}) (\text{Nb}, \text{Ti}) \text{O}_3$, микролит $(\text{Na}, \text{Ca})_2 (\text{Ta}, \text{Ti})_2 \text{O}_6$ (F, OH), аналогичный по составу и изоморфный пироксену (подробнее о минералах Т. см. в ст. *Ниобий*). Из минералов, в к-рых Т. содержится в виде примеси, практич. значение имеют касситерит и вольфрамит.

Содержание Т. руды редки, они обычно комплексные и бедны Т. В пром-сти используют руды с содержанием до сотых долей процента $(\text{Ta}, \text{Nb})_2 \text{O}_5$. Крупные месторождения руд Т. известны в Конго, Бразилии, Австралии, Канаде, Уганде, Кении, Танганьике, Нигерии, СССР. Сырьевым источником Т. являются также шлаки восстановительной плавки оловянных концентратов.

Физические и химические свойства. Т. — металл серого цвета со слегка синеватым оттенком. Кристаллич. решетка Т. объемноцентрированная кубич. с периодом $a = 3,296 \text{ \AA}$; плотн. $16,6 (20^\circ)$, т. е. Т. почти вдвое тяжелее ниобия. Ат. радиус $1,46 \text{ \AA}$; ионные радиусы: $\text{Ta}^{3+} 0,88 \text{ \AA}$, $\text{Ta}^{5+} 0,66 \text{ \AA}$. Т. относится к переходным металлам, у к-рых нестроение внутренних электронных оболочек создает повышенную связь между атомами, что обуславливает тугоплавкость и относительно высокую твердость металла. Т. пл. 2996° ; т. кип. 5300° . Давление пара (мм рт. ст.): $1 \cdot 10^{-8} (1957^\circ)$, $1 \cdot 10^{-6} (2237^\circ)$, $1 \cdot 10^{-5} (2407^\circ)$, $1 \cdot 10^{-4} (2599^\circ)$, $1 \cdot 10^{-3} (2820^\circ)$, $5 \cdot 10^{-3}$ (при т. пл.). Теплота плавления $41,5 \text{ кал/г}$; теплота испарения 995 кал/г (т. кип.). Уд. теплоемкость (кал/г·град): $0,034 (0-100^\circ)$, $0,0385 (1227^\circ)$, $0,056 (2727^\circ)$. Термич. коэфф. линейного расширения $6,5 \cdot 10^{-6} (0-100^\circ)$; $8,0 \cdot 10^{-6} (20-1500^\circ)$. Теплопроводность $0,13 \text{ кал/см·сек·град}$ ($20-100^\circ$), т. е. почти в 3 раза выше, чем нержавеющей стали, и в 40 раз выше, чем стекла. Уд. электрич. сопротивление (мком·см): $3,5 (-183^\circ)$, $13,6 (0^\circ)$, $32,0 (500^\circ)$, $50,4 (1000^\circ)$, $72,0 (1500^\circ)$, $87,0 (2000^\circ)$, $103,9 (2527^\circ)$. Термич. коэфф. электросопротивления $3,17 \cdot 10^{-3} (0-100^\circ)$, $3,0 \cdot 10^{-3} (0-1000^\circ)$. Темп-ра перехода Т. в сверхпроводящее состояние $4,38^\circ \text{K}$. Металл парамагнитен, уд. магнитная восприимчивость $0,849 \cdot 10^{-6} (18^\circ)$, $0,685 \cdot 10^{-6} (1870^\circ)$. Работа выхода электронов $4,12 \text{ эв}$; положительная эмиссия 10 эв ; электронная эмиссия (ма/см²): $9,10 \cdot 10^{-6} (1327^\circ)$, $6,21 \cdot 10^{-3} (1727^\circ)$, $0,500 (2127^\circ)$; излучаемая мощность (вт/см²): $7,36 (1327^\circ)$, $51,3 (2127^\circ)$, $105,5 (2527^\circ)$. Коэфф. излучения $0,55 (25^\circ)$ для $\lambda = 0,6 \text{ мк}$.

Чистый Т. — пластичный металл, легко обрабатывается давлением на холоду без значительного наклепа. Его можно деформировать со степенью обжатия 99% без промежуточного отжига. Удовлетворительные механ. свойства Т. сохраняются при низких и относительно высоких темп-рах (переход Т. из пластичного в хрупкое состояние при охлаждении до -196° не обнаружен). Модуль упругости Т. (кг/мм^2): $19\,300 (-180^\circ)$, $18\,900 (25^\circ)$, $17\,400 (500^\circ)$. Предел

прочности при растяжении отожженного Т. высокой чистоты (кг/мм^2): $20,6 (27^\circ)$ и $19,0 (490^\circ)$; относительное удлинение (%): $36 (27^\circ)$ и $20 (490^\circ)$. Предел длительной прочности Т. при 100-часовом испытании (кг/мм^2): $9,8 (750^\circ)$, $2,3 (1000^\circ)$. Твердость по Бригеллю чистого рекристаллизованного Т. 50 кг/мм^2 . Свойства Т. в большой степени зависят от его чистоты. Особенно сильно влияют на них примеси Н, N, O и C, в присутствии к-рых металл становится хрупким.

Компактный Т. устойчив на воздухе, окисляться начинает при 280° , с повышением темп-ры скорость окисления быстро возрастает. Т. быстро поглощает атомарный водород даже при комнатной темп-ре, а молекулярный — выше 250° . С фтором Т. взаимодействует при комнатной темп-ре, с хлором — выше 250° , с бромом — выше 300° , с иодом и серой — выше темп-ры красного каления. Взаимодействие Т. с азотом начинается ок. 300° . При нагревании Т. реагирует также с C, B, Si, P, Se, Te, водяным паром, с CO и CO₂, с NO, HCl, HBr, H₂S.

Т. в отсутствии O₂ и N₂ исключительно устойчив к действию многих жидкометаллич. теплоносителей и металлич. топлива, применяемых в ядерных реакторах. На него не действуют хорошо обескислороженные натрий при 1200° , калий и его сплавы с натрием, литий и свинец при 1000° , висмут при 900° и выше, ртуть при 600° , галлий при 450° , магний и сплавы уран — магний и плутоний — магний при 1150° . Циркуляционные змеевики из Т. показали удовлетворительные результаты при испытаниях в атмосфере гелия, в жидких сплавах магния с торием, висмута с ураном и ряде других.

Т. характеризуется чрезвычайно высокой коррозионной устойчивостью к действию большинства кислот и др. агрессивных сред — азотной, азотистой, соляной, серной, метилсерной, хромовой, хлорной и др. кислот, а также органич. кислот, царской водки, перекиси водорода, хромовой смеси, р-ров солей Al, NH₄⁺, Fe, Ca, Mg и др. Инертность Т. обусловлена

присутствием на поверхности металла тонкой прочной «самозалечивающейся» пленки его пятиокиси; химич. реагенты действуют на металл только в тех случаях, когда они вступают в реакцию с этой пленкой или проникают сквозь нее. К таким реагентам относятся фтор, кислотные р-ры, содержащие фтор-ион, фтористый водород, плавиковая к-та, смесь плавиковой и азотной к-т, свободный серный ангидрид, р-ры и расплавы щелочей. Ценным свойством Т. является и то, что окисная пленка препятствует протеканию электр. тока от металла к электролиту, если Т. служит анодом; эта пленка имеет высокие диэлектрич. характеристики, что позволяет использовать Т. в электронной технике для изготовления электролитич. конденсаторов и выпрямителей тока.

В своих наиболее устойчивых соединениях Т. имеет валентность +5; известны также соединения низшей валентности, образование к-рых для Т., однако, значительно менее характерно, чем для ниобия.

В системе тантал — кислород установлены две фазы: твердый р-р кислорода в Т. и пятиокись Ta₂O₅. Существование упоминавшихся в литературе различных якобы стабильных низших окислов Т. новейшими исследованиями, проведенными при темп-рах до темп-ры плавления пятиокиси Т., не подтвердилось (Г. П. Швейкин). Данные разных авторов о растворимости кислорода в Т. противоречивы. По одним данным, она равна (ат. %): $0,8 (800^\circ)$, $1,55 (1000^\circ)$, $4,6 (1500^\circ)$, по другим — $9,3 (1050^\circ)$; $1,9 (1527^\circ)$; $\sim 1,4 (750^\circ)$, $2,3 (1000^\circ)$, $2,9 (1200^\circ)$, $3,7 (1500^\circ)$; $17,3$ или $2,9$ (комнатная темп-ра). Растворенный кислород выделяется при нагревании выше $\sim 2200^\circ$ в вакууме. При увеличении содержания ки-

слорода до 4 ат. % твердость Т. повышается с 38 до 630 кг/мм^2 . Уже при 1,5 ат. % кислорода электро-сопротивление Т. возрастает с 13,6 до 22,6 $\text{мком}\cdot\text{см}$ (0°), предел прочности при растяжении — почти в 5 раз, удлинение снижается также почти в 5 раз; возрастает период релаксации и снижается магнитная восприимчивость, коррозионная стойкость.

Пятиокись Ta_2O_5 существует в двух модификациях. Низкотемп-ная α -форма имеет ромбич. решетку, изоструктурна с низкотемп-ной формой Nb_2O_5 , $a = 6,20$ Å, $b = 3,67$ Å, $c = 3,90$ Å; плотн. 8,53; цвет белый и остается таким же при прокаливании. α - Ta_2O_5 , по нек-рым данным, — при 1320°, по другим — при 1250°, необратимо превращается в высокотемп-ную β -форму серого цвета с плотн. 8,710. Температура плавления Ta_2O_5 1620° (по др. данным, 1872°); теплота образования α -модификации $\Delta H_{298}^\circ = -489,0$ ккал/моль. В отличие от пятиокиси ниобия, Ta_2O_5 не восстанавливается водородом и танталом при 1250°, а алюминием — при 1100°. Ta_2O_5 и Nb_2O_5 образуют непрерывный ряд твердых р-ров. Пятиокиси Т. нерастворима в воде и почти нерастворима в минеральных к-тах, кроме плавиковой. Растворяется, но труднее чем Nb_2O_5 , в расплавленных карбонатах или пиросульфатах Na или K. Получают Ta_2O_5 обычно как промежуточный продукт при переработке рудных концентратов в результате прокаливания на воздухе гидроксидов Т., а также окислением металла, карбидов Т. и т. п.

Ta_2O_5 имеет кислотный характер. Соответствующая ей слабая танталовая кислота, или гидроокись Т., $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ — вещество белого цвета; выделяется при нейтрализации кислых р-ров до pH 0,3—0,35 и полностью обезвоживается выше 450°; легко растворима в плавиковой к-те и р-рах КОН; свежееосажденная гидроокись очень слабо растворима в воде, соляной и серной к-тах; обладает физико-химич. свойствами коллоидных осадков. В произ-ве Т. гидроокись получают как промежуточный продукт в результате нейтрализации аммиаком плавиково-, соляно- и сернокислых р-ров Т., при гидролизе пентахлорида, при разложении кислотами танталатов натрия и др. способами. От адсорбированных ионов SO_4^{2-} или F^- ее отмывают р-ром NH_4OH . Смесь технич. гидроксидов Т. и ниобия образуется при солянокислой обработке продукта разложения танталата щелочью. Танталовой к-те соответствуют соли — *танталаты*.

С водородом Т. образует твердый р-р внедрения (α -фаза), область гомогенности к-рого достигает 20 ат. % Н при 20° (по др. данным 12; ~ 17 или даже > 34), т. е. $\text{TaH}_{0,25}$; период кубич. решетки Т. увеличивается при этом с 3,296 до 3,33 Å. При дальнейшем поглощении водорода существует гетерогенная область $\alpha + \beta$, от $\text{TaH}_{0,6}$ (37,5 ат. % Н) до $\text{TaH}_{0,9}$ (47,3 ат. % Н) — максимально достигнутого содержания водорода в Т. — ромбич. β -фаза с $a = 4,67$ —4,79 Å, $b = 4,67$ —4,78 Å, $c = 3,39$ —3,44 Å. По нек-рым данным, гетерогенная область расположена между $\text{TaH}_{0,37}$ и $\text{TaH}_{0,47}$ (27—32 ат. % Н). Количество поглощаемого Т. водорода уменьшается при высоких и очень низких темп-рах. При 1 атм. оно равно 294; 217; 110,5; 56,5; 51,2 мл/100 г Т. соответственно при 314, 400, 500, 600 и 650°. При 1000° атомное отношение Н : Та = 0,03. Растворимость Н в Т. падает до 10 и 0 ат. % соответственно при 0 и -145°; полагают, что при этом выделяется еще промежуточный гидрид Ta_2H . Противоречивость данных о поглощении водорода объясняют резкой зависимостью процесса от темп-ры. Поглощение водорода сопровождается увеличением молекулярного объема, твердости и электро-сопротивления, уменьшением плотности и пластичности. Ме-

талл при этом становится хрупким, что используют при переводе компактного Т. в порошок (напр., для электролитич. конденсаторов или при регенерации отходов) путем гидрирования, измельчения и дегидрирования, поскольку поглощение водорода носит обратимый характер. При 800—1200° в высоком вакууме практически весь водород выделяется из металла и его пластичность восстанавливается. Выше 1200° Т. можно нагревать в H_2 без опасения его заметного поглощения. На воздухе гидрид Т. при комнатной темп-ре устойчив, при прокаливании выделяет водород и окисляется до пятиокиси Т.

В системе тантал—азот твердо установлено существование трех фаз: α -твердого р-ра азота в Т. и нитридов Ta_3N (γ) и TaN (ξ); возможны также фазы $\text{TaN}_{0,05}$ (β) и $\text{TaN}_{0,80-0,90}$ (δ). В Т. при 1600—2000° и давлении 0,1 мм рт. ст. растворяется более 7 ат. % N. В высоком вакууме при темп-ре более 2200° поглощенный Т. азот вновь выделяется, но медленнее, чем кислород. Равновесное давление азота над α -фазой лежит между давлением водорода и кислорода над их твердыми р-рами в Т. В присутствии азота быстро увеличивается твердость, предел текучести и электро-сопротивление. Низший нитрид гомогенен в интервале $\text{TaN}_{0,41}$ — $\text{TaN}_{0,50}$ (29,1—33,3 ат. % N); структура гексагональная, $a = 3,048$ Å, $c = 4,919$ Å при 33,3 ат. %; плотн. 15,81; темп-ра перехода в сверхпроводящее состояние 9,5° К. Высший нитрид TaN — вещество серого цвета с голубоватым оттенком; имеет очень узкую область гомогенности. Кристаллич. решетка гексагональная, $a = 5,1911$ Å, $c = 2,9107$ Å; плотн. 14,36. Плавится с разложением при 2890—3090°; давление азота над ним (мм рт. ст.): $1 \cdot 10^{-3}$ (1460°), $1 \cdot 10^{-2}$ (1600°), 1 (1921°). Теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -58,1$ ккал/моль; удельное электрическое сопротивление 135 $\text{мком}\cdot\text{см}$ (25°); темп-ра перехода в сверхпроводящее состояние 1,88° К; микротвердость 3236 кг/мм^2 . Нитриды Т. более стойки против действия O_2 , чем Т., и заметно окисляются лишь при 800°. Соляная и азотная к-ты на них не действуют, горячая конц. серная к-та действует очень медленно, смесь плавиковой и азотной к-т — энергично. Высший нитрид получают нагреванием Т. или его гидрида в атмосфере азота (700—1200°), пятиокиси Т. — в смеси азота и водорода (1500—1600°) и т. д.

В системе тантал—углерод установлены при темп-ре до 2800° три фазы. α -фаза — твердый р-р внедрения углерода в Т., содержит при наибольшем насыщении до ~ 0,3 ат. % С (по др. данным, твердый Т. растворяет ок. 3 ат. % С). Гексагональная β -фаза (низший карбид Ta_3C) гомогенна в пределах $\text{TaC}_{0,38}$ — $\text{TaC}_{0,50}$ (27,5—33,3 ат. % С); периоды ее решетки: $a = 3,101$ —3,104 Å, $c = 4,936$ —4,943 Å. Предполагают, что Ta_3C подобно W_3C имеет две модификации. Плотн. Ta_3C 14,9; уд. электро-сопротивление 80 $\text{мком}\cdot\text{см}$; микротвердость 947 кг/мм^2 . Кубич. гранецентрированная (типа NaCl) γ -фаза (высший карбид TaC) гомогенна в пределах $\text{TaC}_{0,58}$ — $\text{TaC}_{1,00}$ (36,7—50,0 ат. % С); период ее решетки $a = 4,420$ —4,456 Å (для $\text{TaC}_{0,81}$). Высший карбид имеет золотистый цвет; плотн. 14,4; т. пл. 3800° (наиболее достоверное значение); т. кип. 5500°. Теплота образования TaC $\Delta H_{298}^\circ = -36$ ккал/моль; уд. электрич. сопротивление 30 $\text{мком}\cdot\text{см}$; темп-ра перехода в сверхпроводящее состояние 7,6—9,5° К; микротвердость 1490 кг/мм^2 ; образует твердые растворы с карбидами тугоплавких металлов. При прокаливании на воздухе TaC сгорает, образуя Ta_2O_5 ; нерастворим в кислотах, кроме смеси плавиковой и азотной; при нагревании в водороде теряет часть углерода, в азоте или аммиаке превращается в карбонитрид и нитрид. Карбид TaC получают в результате взаимодей-

ствия углерода с Т. (1200—1600°), с Ta_2O_5 (1800—2000°) или с $TaCl_5$ в среде водорода (2000°). В системе Та—С имеются две эвтектики: твердый р-р С в Та+ Ta_2C (~0,7 вес. % С) с т. пл. 2800° и $TaC+C$ (~10 вес. % С) с т. пл. ~3300°. ТаС плавится конгруэнтно, возможно с небольшой потерей углерода; Ta_2C распадается при 3400° по перитектич. реакции с образованием ТаС и жидкой фазы с содержанием 2,5 вес. % С.

Т. с галогенами образует ряд галогенидов и комплексных солей (см. *Тантала галогениды*). Известны 5 боридов Т.: Ta_3B , Ta_2B , TaB , Ta_3B_4 и TaB_2 ; 4 силицида: $Ta_{4,5}Si$, Ta_2Si , Ta_3Si_2 и $TaSi_2$; фосфиды: α -ТаР и β -ТаР. Из органич. комплексных соединений Т. важны для разделения ниобия и Т. и очистки их соединений от примесей комплексы с таннином (используют в аналитич. химии), с трибутилфосфатом и метилизобутилкетонном (используют в химич. технологии) и другие — см. *Ниобий*.

Аналитическое определение. Разложение рудных материалов и растворение сплавов и металлич. Т. производят, как и в случае ниобия. Качественно Т. открывают по желтой окраске соединения с таннином, а также по реакциям с участием пирогаллола, пирокатехина и др. органич. веществ фенольного типа или спектральным методом. Т. в растворе может быть обнаружен с помощью роданина В (тетраэтилодиамин), образующего с Т. соединения с фиолетовой окраской (ионы Nb и Ti не мешают определению). Основными способами отделения Т. являются танниновый, пирогалловый, фениларсоновый, ионообменные и экстракционные. Для количественного определения Т. описаны весовые, объемные, колориметрич. и др. методы. Широко применяют спектральные и рентгеноспектральные методы. Т. в технич. металле может быть определен по привесу пробы при прокаливании ее на воздухе с учетом нелетучих примесей, в чистом металле — по разности между 100% и суммарным содержанием определяемых примесей, в чистых сплавах с ниобием — по плотности сплава.

Получение. Очень часто в пром-сти Т. получают из руд, в к-рых его содержится меньше, чем ниобия. Промышленное же значение могут иметь руды, в к-рых содержание $(Nb,Ta)_2O_5$ измеряется всего сотыми долями процента. Руды обогащают ручной рудоразборкой и гравитационными методами с последующей флотацией, электромагнитной, электростатич. или радиометрич. сепарацией. Танталитовые концентраты содержат до 60% и более суммы окислов Ta_2O_5 и Nb_2O_5 . Ассоциированными примесями являются: Ti, Sn, Fe, Si, Zr, Mn и др. Нек-рую часть концентратов за границей перерабатывают алюмино- или силикотермич. восстановлением на ферротанталониобий (см. *Металлотермия*). На металл концентраты перерабатывают обычно в три стадии: 1) вскрытие, 2) разделение Т. и ниобия и получение их чистых соединений, 3) получение и рафинирование Т. О различных методах вскрытия концентратов и разделения Т. и ниобия см. *Ниобий*.

Танталитовые (колумбитовые) концентраты обычно разлагают смесями плавиковой и серной или азотной к-т с последующим разделением Т. и ниобия путем экстракции органич. растворителями, либо разлагают их хлорированием или сплавлением с NaOH или КОН. После сплавления с NaOH с последующим выщелачиванием плава водой остаток, содержащий политанталаты и полиниобаты натрия, обрабатывают соляной к-той, получая смесь технич. гидроокисей тантала и ниобия. При сплавлении с КОН в водный р-р извлекаются растворимые калиевые ниобат и танталат; из раствора осаждают добавлением NaCl натриевые соли, к-рые далее разлагают соляной к-той, также

получая смесь технич. гидроокисей Т. и ниобия. Последние растворяют в плавиковой к-те.

Рациональными методами разделения Т. и ниобия и их очистки от соединений других элементов являются экстракция, напр. трибутилфосфатом, если Т. и ниобий в первых стадиях технологич. обработки рудных концентратов получают в плавиковокислом р-ре, и ректификация — в том случае, когда разделяют пентахлориды Т. и ниобия. При экстракции конечными соединениями Т. обычно являются фторотанталат калия или пятиокись Т., при хлорировании и ректификации — пентахлорид Т.

Получение металлич. Т. связано с существенными трудностями, обусловленными его тугоплавкостью и высокой реакционной способностью при нагревании. В пром-сти Т. восстанавливают электрохимич., натриетермич. и карботермич. методами. Возможен процесс термич. диссоциации хлорида Т. или восстановленные водородом. Электролитич. методом Т. обычно получают из расплавов, содержащих K_2TaF_7 , Ta_2O_5 и галогениды щелочных металлов. В этом процессе, как и при восстановлении K_2TaF_7 натрием, Т. получают в порошкообразной форме. Перспективен электролиз $TaCl_5$. Карботермич. восстановление Т. из Ta_2O_5 обычно проводят в две стадии: вначале из смеси Ta_2O_5 с сажей в атмосфере СО или H_2 при 1800—2000° получают карбид, затем из смеси карбида и пятиокиси в вакууме при 1900—2000° — металл в виде пористых брикетов или штабиков.

Восстановленный одним из указанных методов Т. подвергают далее плавке или переработке методами порошковой металлургии. В последнем случае спрессованные из порошка под давлением 1—10 $т/см^2$ штабики металла спекают и одновременно рафинируют в вакууме при темп-ре до 2600—2800°, проковывают на холоду и после кратковременного второго спекания получают плотные заготовки. Обработкой давлением на холоду с 1—2 промежуточными отжигами в высоком вакууме при 1300—1400° получают далее ленту, фольгу толщиной до 8 $мк$, пластины, прутки, проволоку и т. п. Качество металла зависит от способа получения: электролизом и особенно карботермич. методом получают значительно более чистый Т., чем натриетермич. методом, практически не загрязненный после спекания примесями др. металлов и содержащий не более 0,01—0,03% О, Си и N. В последние годы спекание все больше вытесняет вакуумная дуговая и электронно-лучевая плавка Т. При плавке происходит интенсивное рафинирование металла. Напр., в результате дуговой плавки Т., содержащего (вес. %) 0,003 С, 0,015 О, 0,003 N и 0,015 Н, получают слитки, в к-рых суммарное количество этих примесей меньше 0,01%, а при электронно-лучевой плавке — слитки с 0,002 С, 0,003—0,005 О и 0,001 N. Слитки дуговой выплавки получают весом 30—50 $кг$ и более, электронно-лучевой выплавки — до 100—130 $кг$. Они могут быть обработаны давлением в трубы, ленту, проволоку и т. п. Особо чистый Т. и его монокристаллы получают бестигельной электронно-лучевой зонной плавкой, порошок Т. высокой чистоты — из компактного металла гидрированием, измельчением и дегидрированием. Танталовые покрытия на др. металлы и материалы наносят путем восстановления водородом парообразного $TaCl_5$ на нагретых покрываемых поверхностях.

Произ-во Т. за рубежом уже в 1961 превысило 300 $т$, из них на долю США приходится до 80% (220 $т$).

Применение. Использование Т. основано на его хорошей пластичности и прочностн, способности деталей свариваться между собой, тугоплавкости и низкой упругости паров, а также исключительной коррозионной устойчивости при умеренных темп-рах и

геттерных свойствах при высоких темп-рах, высоком коэфф. теплопередачи, небольшой работе выхода, особых диэлектрич. характеристиках анодной окисной пленки на Т. и способности Т. «уживаться» с живой тканью организма (Т. не взаимодействует с жидкой средой организма). Следует подчеркнуть, что во многих областях применения дефицитный Т. может быть заменен ниобием и сплавами Та—Nb.

Наиболее важными областями применения Т. являются электронная техника и химич. машиностроение. Особенно большое значение приобрело применение Т. для изготовления электролитич. конденсаторов, взамен алюминиевых конденсаторов, в к-рых Т. в виде фольги, проволоки или спеченного из порошка пористого брикета является анодом. Малогабаритные танталовые конденсаторы, широко применяющиеся в схемах с полупроводниковыми приборами, характеризуются большой емкостью, малым током утечки, хорошей химич. стойкостью анодной окисной пленки (Ta_2O_5) и большим диапазоном рабочих напряжений и температур (от -80° до $+200^\circ$). Т. — важнейший металл для изготовления «горячей арматуры» электронных ламп (анодов мощных генераторных и др. ламп, сеток и т. п.). Его применяют в качестве геттера, а также для изготовления выпрямителей и криотронов. Большое значение Т. имеет в химич. аппаростроении. Танталовые теплообменники, нагреватели, конденсаторы, трубопроводы, вкладыши реакторов и т. п. широко применяют за границей на заводах, производящих соляную, серную, азотную и др. к-ты, многие неорганич. и органич. продукты. Т. используют и на химич. заводах, связанных с атомной энергетикой. Из Т. изготавливают лабораторную посуду, фильтры в произ-ве искусственного волокна. В танталовых тиглях плавят металлы, напр. редкоземельные, и сплавы, содержащие распепляющиеся материалы. Из Т. изготавливают нагреватели и детали высокотемп-рных печей. Представляет интерес возможность использования Т. в теплообменниках с жидкими металлами в атомно-энергетич. системах. В восстановительной хирургии листы, фольгу, проволоку Т. применяют для скрепления костей, нервов, наложения швов, возмещения мышц и др. Из Т. изготавливают нагреватели высокотемп-рных вакуумных печей, его применяют в ювелирном деле. Находят применение сплавы и соединения Т.

Т. образует сплавы со многими металлами. Он, как и ниобий, весьма эффективно упрочняет металлы и сплавы, повышает предел текучести, жаропрочность и жаростойкость жаропрочных сплавов. Т. вводят в состав сплавов цветных металлов в виде металла или карбида ТаС. Добавка 3,7% Т. к W повышает электросопротивление на 30—40%. Сплавы Ti с 10—60% Та отличаются хорошими коррозионными и оптич. свойствами. Сплавы Pt, содержащие до 20% Та, дешевле, тверже и более устойчивы, чем чистая Pt к действию царской водки, кислот и др. агрессивных сред. Твердый сплав «тангунг» с ТаС (>2%), Co, Cr, W устойчив против коррозии и эрозии. Высокую прочность имеет твердый сплав Zr—Nb—Ti—W с 1—8% Та. Ферротантало-ниобий применяют за границей в произ-ве специальных сталей. (См. *Танталовые сплавы*). Карбид Т. применяют в произ-ве твердых и жаропрочных сплавов, в качестве нагревателей и деталей печей, анодов и др. В химич. пром-сти, напр. в произ-ве синтетич. каучука, в качестве катализаторов используют пентаокись и фторотанталат калия. Метатанталаты применяют для изготовления керамич. сегнетоконденсаторов и пьезоэлектрич. преобразователей.

Лит.: Справочник по редким металлам, пер. с англ., М., 1965, гл. 28, с. 678—44; The science and technology of tungsten,

tantalum, molybdenum, niobium and their alloys, ed. N. E. Promisel, Oxford — [a. o.], 1964, а также см. лит. при ст. Ниобий. О. П. Колчин.

ТАНТАЛА ГАЛОГЕНИДЫ — простые и комплексные соединения тантала с галогенами. С фтором тантал образует пентафторид TaF_5 — бесцветные моноклинные кристаллы; плотн. 4,98 (15°); т. пл. $95,1^\circ$; т. кип. $229,2^\circ$. Теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -380 \pm 20$ ккал/моль. Гигроскопичен; бурно растворяется в воде; при кипячении водного р-ра гидролизуетсся с образованием оксифторида TaOF_3 — белого в-ва, почти нерастворимого в воде, при прокаливании на воздухе количественно превращающегося в Ta_2O_5 . Пентафторид растворяется в соляной к-те, слабо растворим в холодной, лучше — в горячей серной к-те. TaF_5 получают действием фтора на тантал ок. 300° или действием безводного HF на TaCl_5 .

При растворении Ta_2O_5 в плавиковой к-те получают растворы, содержащие комплексную фторотанталовую к-ту H_2TaF_7 . С фторидами щелочных, щелочноземельных и нек-рых других металлов TaF_5 образует многочисленные комплексные соединения, из к-рых наиболее важным является фторотанталат калия K_2TaF_7 — тонкие призмобразные кристаллы, изоморфные с соответствующей солью ниобия (см. *Ниобия галогениды*); решетка моноклиненная, $a = 5,85\text{Å}$, $b = 2,67\text{Å}$, $c = 8,50\text{Å}$, $\beta = 90^\circ$; плотн. 5,24; т. пл. 720° . Теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -712$ ккал/моль. Устойчив в сухом воздухе. Растворимость K_2TaF_7 в 1%-ном р-ре HF — ок. 0,85%; в отличие от фторониобата калия, не гидролизуетсся в очень разб. р-рах плавиковой к-ты, если их не кипятить; кристаллизуется из р-ров с концентрацией HF до 45%. При концентрации HF выше 45% равновесная донная фаза отвечает составу другой соли — KTaF_6 . Растворимость K_2TaF_7 понижается с уменьшением концентрации HF или с увеличением концентрации KF в р-ре; K_2TaF_7 «высаливается» оксифторониобатом калия K_2NbOF_6 . В химич. технологии относительно низкую растворимость K_2TaF_7 используют для разделения Та и Nb по методу Мариньяка: отношение растворимостей K_2TaF_7 и $\text{K}_2\text{NbOF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в разб. плавиковой к-те составляет при $20,4$ и 75° соответственно 1 : 11,9; 1 : 11,6; 1 : 11,0. Фторотанталат калия применяют как катализатор в произ-ве синтетич. каучука и при получении металла восстановлением натрия или электрохимич. способом. При кипячении в воде K_2TaF_7 гидролизуетсся с образованием нерастворимого соединения $2\text{K}_2\text{TaF}_7 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ или $\text{K}_4\text{Ta}_2\text{F}_{14}\text{O}_5$ (соль Мариньяка), вновь растворяющегося при повышении концентрации HF в р-ре. Известны и другие комплексные фториды и оксифториды щелочных металлов и тантала. О низших фторидах тантала данные в литературе практически отсутствуют.

Из соединений тантала с хлором важен и наиболее изучен пентахлорид; низшие хлориды менее изучены. Пентахлорид TaCl_5 — белые или светло-желтые кристаллы; решетка моноклиненная, $a = 18,23\text{Å}$, $b = 17,76\text{Å}$, $c = 5,68\text{Å}$, $\beta = 90,6^\circ$; плотн. 3,68 (27°); т. пл. $216,2^\circ$; т. кип. $233,1^\circ$. Теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -205,5$ ккал/моль. В вакууме на нагретых до 1800 — 2000° поверхностях разлагается с образованием Та; гигроскопичен; дымит и легко гидролизуетсся на воздухе, образуя гидроокись тантала; растворяется в абс. этиловом спирте, сероуглероде, хлороформе, четыреххлористом углероде; трудно восстанавливается водородом, алюминием, чем NbCl_5 , что используется для разделения Та и Nb. Получают TaCl_5 действием хлора на тантал выше 200° или на смесь $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{C}$ выше 300° . TaCl_5 образует с хлоридами щелочных металлов и аммония

гексахлортанталаты MeTaCl_6 , к-рые при нагревании разлагаются: $\text{MeTaCl}_6 \rightarrow \text{MeCl} + \text{TaCl}_5$. Темп-ры разложения солей Na , NH_4^+ и K соответственно составляют $>370^\circ$, $>413^\circ$ и $>594^\circ$. TaCl_5 применяют для нанесения танталовых покрытий путем восстановления его водородом и для получения металлич. тантала электролизом, восстановлением водородом или металлами; используют при разделении Ta и Nb ректификацией или избирательным восстановлением хлоридов.

Тетрахлорид TaCl_4 — черные или коричнево-зеленые кристаллы, изоморфные с NbCl_4 ; теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -168,8$ ккал/моль. При $280\text{—}340^\circ$ диспропорционирует по ур-нию: $2\text{TaCl}_4 = \text{TaCl}_3 + \text{TaCl}_5$, а при более высокой темп-ре по реакции: $3\text{TaCl}_4 = \text{TaCl}_2 + 2\text{TaCl}_5$. Тетрахлорид — легколетуче в-во; гигроскопичен; растворим в воде и разб. к-тах. Является промежуточным продуктом восстановления TaCl_5 до металла. Трихлорид TaCl_3 — кристаллы черновато-зеленого цвета. Теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -130,5$ ккал/моль. Легко испаряется при нагревании, в отличие от NbCl_3 . При темп-ре до 500° диспропорционирует: $2\text{TaCl}_3 = \text{TaCl}_2 + \text{TaCl}_4$. В воде мало растворим, в растворе легко окисляется. Получают TaCl_3 восстановлением TaCl_5 алюминием или водородом. Дихлорид TaCl_2 — кристаллы темно-оливкового цвета. Теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -90$ ккал/моль. При нагревании выше 700° диспропорционирует: $2\text{TaCl}_2 = \text{Ta} + \text{TaCl}_4$. В воде не растворяется, но медленно окисляется с выделением водорода.

При взаимодействии Ta с бромом образуется пентабромид TaBr_5 — кристаллы желто-оранжевого цвета; плотн. 4,67; т. пл. $280,0^\circ$; т. кип. $348,8^\circ$; Теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -164$ ккал/моль. При испарении в вакууме устойчив и не разлагается; дымит во влажном воздухе; гидролизуетсся при растворении в воде; легко растворяется в метиловом и этиловом спирте. TaBr_5 получают действием брома на тантал выше 300° , либо на смесь $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{C}$ при 800° . Водородом TaBr_5 восстанавливается до малоизученных трибромида TaBr_3 и дибромида TaBr_2 . Пентабромид TaBr_5 — кристаллы черновато-коричневого цвета, похожие на иод; структура орторомбическая; плотн. 5,809; т. пл. 496° ; т. кип. 543° . До 500° не диссоциирует. Теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -117$ ккал/моль. Получают многократной дистилляцией пентабромида тантала в токе иодистого водорода, действием паров иода на тантал выше 800° , действием иодида алюминия на TaCl_5 при $200\text{—}250^\circ$ или на Ta_2O_5 выше 230° . Низшие иодиды тантала не изучены.

Лит. см. при ст. Ниобия галогениды.

О. П. Колчин.

ТАНТАЛА СПЛАВЫ — сплавы на основе тантала. Кристаллич. структура Ta , размеры атома (ат. радиус 1,46 Å), среднее положение в ряду электроотрицательности (по отношению к танталу ок. 35 металлов электроположительны и ок. 41 электроотрицательны) определяют склонность Ta (как и Nb) давать со многими металлами твердые р-ры, а при значительном различии в электроотрицательности — металлич. соединения. По характеру взаимодействия с Ta другие элементы могут быть подразделены на 4 группы, аналогичные предложенным для Nb (см. *Ниобия сплавы*). Непрерывные ряды твердых р-ров Ta образует с металлами с изоморфной кристаллич. структурой при различии в ат. радиусах до 8—10%, близко расположенными в ряду электроотрицательности, напр. с Nb , W , Mo , V , $\beta\text{-Ti}$ и др. Ограниченные твердые р-ры и металлич. соединения образуются при большом

различии в размерах атомов и большей удаленности элементов от Ta в ряду электроотрицательности, напр. с Al , Au , Be , Si , Te , Ni и другими элементами, причем чем более электроотрицателен взаимодействующий с Ta элемент, тем большее число соединений образуется. С наиболее электроположительными металлами, напр. с Li , K , Na , Mg и др., сильно отличающимися от Ta размерами своих атомов и кристаллич. структурой, он не образует ни твердых р-ров, ни соединений.

Ta с. характеризуются высокими механич. свойствами при обычной темп-ре, жаропрочностью, высокой коррозионной стойкостью в различных средах, более благоприятным отношением прочности к весу (уд. прочность), чем у Mo и W , и большей экономичностью по сравнению с чистым танталом. Важны Ta с. с ниобием, наиболее близкие по свойствам к танталу, к-рые могут заменить дефицитный Ta во многих областях его применения. Особый интерес представляют жаропрочные Ta с. Тантал наряду с W , Mo и Nb относят к металлам, считающимся наиболее перспективными для получения на их основе конструкционных материалов для работы при высоких темп-рах. Высокотемпературное применение чистого Ta , как и других тугоплавких металлов, без специального легирования и защитных покрытий невозможно из-за его склонности при высоких темп-рах взаимодействовать с кислородом, азотом и др. газами и становиться вследствие поглощения газов хрупким (см. *Тантал*). Наиболее благоприятные результаты достигнуты при легировании тантала элементами, образующими твердые р-ры замещения. Обычно его легируют W , Mo , V , Nb , Ti , Zr , Hf , Re , Cr , иногда C и др. Особенно интересны Ta с. с W и небольшими количествами Re . Так, предел прочности при растяжении сплава с 10% W равен (кг/мм^2): 126,5 (комнатная темп-ра), что почти в 10 раз больше, чем для тантала, 66,1 (980°); 14,8 (1430°); 8,4 (1650°), а удлинение соответственно 4,0; 4,2; 17,0 и 33,0%. Сплав с 10% W более пластичен, чем W , и более жаростоек, чем Ta , при хорошей жаропрочности. Жаропрочными являются Ta с., содержащие (%): 10Ti; 5Hf; 30Nb; 10W и 1Re; 7W и 3Re; 20—30Nb и 5—10Ta, Zr, V, Cr, W, Mo или Hf; 10Hf и 5W; небольшие количества Ti, Zr и C. Пластичный сплав с 2,5% Re и 8% W может быть использован для изготовления нагревателей промышленных печей и тепловых экранов космич. кораблей. В 7—10 раз меньшую, чем Ta , скорость окисления имеют Ta с. с 10% Ta ; с Fe; Cr; Ni; Ti—Co; Ti—Ni; Cr—Ni; Cr—Co. Коррозионностойкие Ta с. в большей части агрессивных сред не могут конкурировать с Ta при обычных темп-рах; даже при содержании, напр., 5% Nb скорость коррозии тантала в холодных, а также и горячих конц. соляной и серной к-тах возрастает. Однако коррозионная устойчивость Ta в отдельных агрессивных средах может быть улучшена легированием; напр., Ta с., содержащие более 18% W , почти не корродируют в 20%-ной плавиковой к-те.

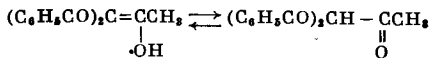
Ta с., содержащие до 7,5% W , характеризуются высокими электрическим сопротивлением и термоэмиссионными свойствами; их применяют в электронной технике.

В произ-ве жаропрочных и других высокотемп-рных твердых металлокерамич. материалов важную роль могут сыграть бориды, силициды, нитриды и карбиды тантала. Карбид TaC в качестве добавки входит в состав нек-рых металлокерамич. твердых сплавов (вместе с WC и TiC). Изучаются также возможности использования др. сплавов на основе TaC , хотя их распространение ограничивается дефицитностью тантала, напр. сплавы состава (%): 80 TaC , 12W, 8Ni и состава 69,13 TaC , 19,12 W, 11,75 Ni имеют высокую твердость, жаропрочность, коррозионную стойкость,

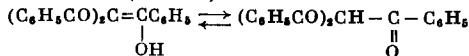
окрашивание с хлорным железом, быстрое обесцвечивание брома, образование натриевого производного β-оксикротонового эфира.

Впервые идеи о возможности равновесной изомерии были высказаны А. М. Бутлеровым в 1862 при обсуждении вопроса о строении циановой к-ты, для к-рой наряду с оксинитрильной структурой им допускалось и карбимидное строение. Термин «Т.» (от греч. «ταυτη», что значит «то же самое», и μέρος — часть) был введен К. Яааром в 1885.

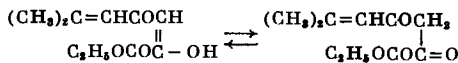
В период с 1896 по 1920 Л. Клайзен, В. Вислиценусом, К. Мейером, В. Дикманом, А. Ганчем, М. И. Коноваловым и особенно Л. Кнорром были выделены компоненты ряда таутомерных смесей — ацетилдипензоилметана (Клайзен, Дикман):



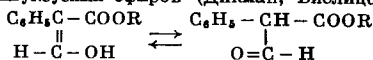
трибензоилметана (Клайзен):



мезитилоксидацеталового эфира (Клайзен):



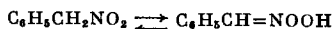
формилфенилуксусных эфиров (Дикман, Вислиценус):



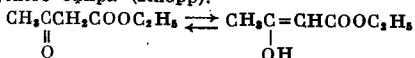
диацетил- и дибензоилантарного эфиров (Кнорр):



(5 форм из 7 возможных, 3 формы из 7 возможных) фенилнитрометана (Ганч, Коновалов):

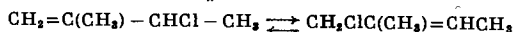


ацетоуксусного эфира (Кнорр):



По предложению П. Якобсона, выделенные индивидуальные таутомерные формы названы «десмотропами» (от греч. «δσμοτροπος» — связь и «τροπή» — изменение) в связи с перестройкой системы связей в таутомерах.

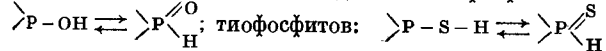
Наиболее распространенным видом Т. является прототропная таутомерия, при к-рой превращение осуществляется в результате перехода протона (частный случай катиотропной перегруппировки). К прототропной Т. относятся приведенные выше примеры: кето-енольной, лактим-лактамой, Т. нитросоединений и др. Значительно более редко встречается аниотропная таутомерия, при к-рой перемещается анион, напр. ион галогена в нек-рых галогенолефинах:



Наряду с этими двумя типами гетеролитич. процессов не исключено, что в нек-рых случаях обратимая изомерия имеет гомолитич. (радикальный) характер.

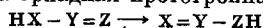
Прототропные системы разделяются на диадные (водород переходит от нек-рого атома к его ближайшему соседу по цепи; состояние связей меняется между двумя атомами). Триадные (переход протона происходит через один атом; состояние связей меняется между тремя атомами). Пентадные (протон переходит к пятому атому; система связей меняется между пятью атомами).

Примерами диадной Т. могут служить: Т. цианистого водорода $N \equiv C-H \rightleftharpoons H-N \equiv C$, а также таутомерные системы фосфорорганич. соединений — фосфитов:



и амидофосфитов: $>P-N-H \rightleftharpoons >P(=N)H$. Наиболее

распространена триадная прототропная Т.:



Нек-рые ее виды приведены в табл. 1.

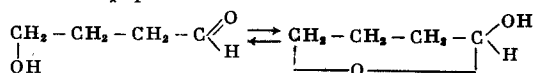
Таблица 1. Виды триадной прототропной Т.

Название таутомерной системы	X Y Z	Схема равновесия
Кето-енольная	C C O	$-CH_2-C(=O) \rightleftharpoons -CH=C(OH)-$
Нитро-изонитро . . .	C N O	$>CH-N(=O) \rightleftharpoons >C=N(OH)-$
Нитрозо-изонитрозо	C N O	$>CH-N=O \rightleftharpoons >C=N-OH$
Лактим-лактамина	N C O	$-N=C(OH)- \rightleftharpoons -NH-C(=O)-$
Фосфорная амидо-имидольная	N P O	$>P(=O)NH_2 \rightleftharpoons >P(OH)=NH$
Кетимид-енаминная	C C N	$>CH-C(=NH) \rightleftharpoons >C=C(NH_2)-$
Амино-иминная, амидинная	N C N	$-N=C-NH_2 \rightleftharpoons -NH-C(=NH)-$
Фосфорная амидинная	N P N	$>P(=NH)NH_2 \rightleftharpoons >P(OH)=NH$
Азо-гидразо	N H C	$N=N-CH \rightleftharpoons -NH-N=C<$
Диазоаминная (триазеновая)	N N N	$-N=N-NH \rightleftharpoons -NH-N=N-$
Диазо-нитрозаминная	N N O	$-N=N-OH \rightleftharpoons -NH-N=O$
Тион-тиольная (углеродистая)	O C S	$O=C-SH \rightleftharpoons S=C(OH)-$
Тион-тиольная (азотистая)	N C S	$-NH-C=S \rightleftharpoons -N=C-SH$
Тион-тиольная (фосфорная)	O P S	$O=P-SH \rightleftharpoons HO-P(=S)-$
Трехуглеродная . . .	C C C	$-CH_2-CH=CH- \rightleftharpoons -CH=CH-CH_2-$

Когда один таутомер имеет циклич. строение, а другим является соединение с открытой цепью, то возникает кольчато-цепная таутомерия. Наиболее важным типом такой Т. является кетоло-лактольная:

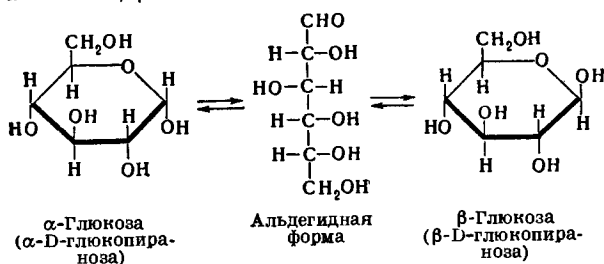


Так, в эфирных и гексановых р-рах γ-оксимасляного альдегида в равновесии с циклич. формой находится 6–10% оксоформы:



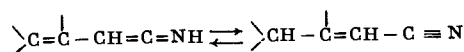
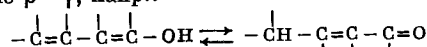
Аналогичные отношения наблюдаются и для δ-окси-валерианового альдегида. В р-рах углеводов, напр. D-глюкозы, содержатся в равновесии три формы:

α -глюкоза, β -глюкоза и альдегидная форма:



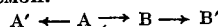
Кроме того, возможно присутствие еще двух форм, аналогичных α - и β -глюкозам, но с пятичленными циклами глюкофуранозы.

Примерами пентадных таутомерных систем могут служить непредельные кетоны, кислоты, их эфиры и непредельные нитрилы, в к-рых происходит перемещение протона в γ -положение и двойной связи в положение β - γ , напр.:



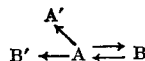
и

Понятие «Т.» сложилось в результате изучения двойственной реакционной способности таутомерных веществ, т. е. образования двух рядов производных из одного исходного вещества. Это привело к отождествлению понятий двойственного реагирования и Т. В тех случаях, когда наблюдалось двойственное реагирование веществ, для к-рых не удавалось доказать наличия Т., Кнорр ввел понятие о псевдомерии, т. е. предельно смещенном равновесии, при к-ром одна из таутомерных форм, присутствующая в неизменно малой концентрации, благодаря исключительно высокой реакционной способности, может обеспечить реакцию, отвечающую ее структуре. В соответствии со схемой:



Однако была показана несостоятельность этой гипотезы. Так, если в равновесной системе концентрация одной из форм равна или меньше 10^{-10} , то образование производного не может произойти, т. к. потребовались бы необычно большие константы скоростей реакций, не свойственные органич. молекулам. А. Н. Несмеянов и М. И. Кабачник показали, что наличие таутомерного равновесия не является непременным условием двойственной реакционной способности. Так, Несмеянов с сотр. наблюдали двойственное реагирование среди литиевых, натриевых и магниевых енолятов дифенилпропиомезитилена, а также у рутновых производных альдегидов и кетонов; причем во всех случаях ими было доказано отсутствие Т. Двойственная реакционная способность является всегда следствием наличия в молекулах сопряженной системы связей.

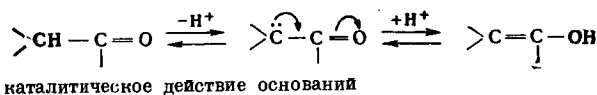
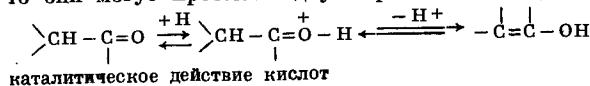
Сопряжение допускает замещение либо у того атома, в молекуле к-рого находился прежний заместитель (напр., Н в гидроксиде), либо новый заместитель вступает к атому, находящемуся на другом конце сопряженной системы, иначе говоря, происходит перенесение реакционного центра, что соответствует схеме:



см. Реакционного центра перенос.

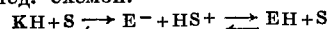
В основе трактовки механизма прототропной Т. лежит представление о ионной диссоциации форм

с образованием общего мезомерного аниона (см. Мезомерия) с последующим присоединением иона водорода в другом месте молекулы. Т. к. прототропные превращения катализируются и кислотами и основаниями, то они могут протекать двумя различными путями:



Для аниотропных перегруппировок аллильного типа также предложен ионный механизм, причем различают двухстадийный и одностадийный процессы. Для апротонных сред с низкой диэлектрич. проницаемостью весьма вероятен одностадийный процесс при участии двух молекул катализатора — переносчика протона.

Кабачник применил к расчету равновесия Т. теорию кислотно-основного равновесия. Механизм установления кето-енольного равновесия может быть выражен след. схемой:



здесь КН — кетон, ЕН — енол, E^- — анион, общий для кетона и енола и имеющий, по-видимому, енолятное строение, S — переносчик протона. Роль последнего могут играть молекулы протофильного растворителя (если он способен к ионизации), основания, содержащиеся в растворе, в том числе и сами молекулы таутомерного вещества в той степени, в какой они обладают основными свойствами. Для кето-енольной Т. характерна медленность установления равновесия, причем медленной стадией является протонирование кетонной формы, что характерно для псевдокислот; протонирование енольной формы протекает со скоростью ионных реакций.

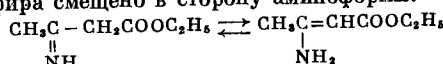
Из приложения теории кислотно-основного равновесия к Т. вытекают две зависимости: первая из них связывает константу таутомерного равновесия с константами кислотности таутомерных форм:

$$K_T = K_1 \cdot f_1 / f_2 \quad (1)$$

где K_T — константа таутомерного равновесия, K_1 — термодинамич. константа таутомерного равновесия, равная отношению констант собственной кислотности таутомерных форм, $K_1 = k_1/k_2$; f_1 и f_2 — коэфф. активности недиссоциированных таутомерных форм. K_1 определяется только строением форм и не зависит от природы растворителя, а отношение f_1/f_2 зависит от обоих этих факторов и названо фактором сольватации. Вторая зависимость касается влияния растворителя на положение равновесия одностепенных таутомерных веществ:

$$pK_{TS_1} = pK_{TS_2} + \text{const} \quad (2)$$

Логарифмы констант равновесия таутомерных веществ связаны между собой линейной зависимостью. Из первой зависимости следует, что таутомерное равновесие всегда смещено в сторону менее кислотной (или менее основной) в данной среде формы. Это делает понятным, почему равновесие аминокронового эфира смещено в сторону аминотомной формы:

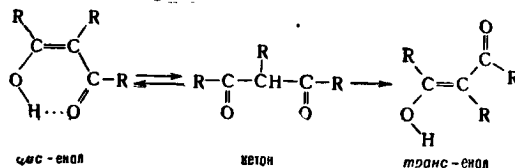


Равновесие α -аминопиридина смещено в сторону аминопиридинной, а не пиридониминной формы:



В рассмотренных примерах термодинамич. константы основности конкурирующих форм значительно отличаются друг от друга; решающим фактором, определяющим положение равновесия, является величина K_1 , к-рая в этом случае на несколько порядков отличается от единицы. При этом влияние фактора сольватации f_1/f_2 оказывается недостаточным для заметного изменения положения равновесия в разных растворителях. Если же термодинамич. константы кислотности (или основности) форм мало отличаются между собой и термодинамич. константа равновесия K_1 мало отличается от единицы, существенно возрастает роль фактора сольватации и перемена растворителя заметно влияет на положение равновесия. Эту картину можно наблюдать на примере кето-енольной таутомерии: тонкие различия в сольватируемости кетонной и енольной форм становятся решающим фактором положения равновесия. При этом следует иметь в виду, что, в отличие от K_1 , фактор f_1/f_2 изменяется в гораздо более узких пределах, т. к. активности молекул в разб. р-рах всегда близки к единице и отличаются от нее самое большее на один-два порядка. В кето-енольных системах наблюдаются случаи, когда при перемене растворителя изменяется соотношение кислотностей кетонной и енольной форм. В таблице 2, в верхней ее части, отделенной ломаной линией, K_1 меньше единицы и енол более сильная к-та, чем кетон. В нижней части — наоборот.

Енольные формы β -дикарбонильных соединений с открытой цепью могут образовывать геометрически изомерные *цис*- и *транс*-енольные формы, так что в равновесии находятся три кислоты: кетон, *цис*- и *транс*-енолы. Обычно преобладают кетонные и *цис*-енольные формы:



Способность *цис*-енолов образовывать внутримолекулярные водородные связи приводит к малополярной внутримолекулярной структуре. Поэтому енольные формы лучше растворяются в неполярных растворителях, чем более полярные кетонные формы. Соединения, содержащие карбонильную группу, имеют более высокую энергию образования, чем изомерные им енолы, и, следовательно, более устойчивы. Для ацетона, напр., разница в энергиях образования кетонной и енольной форм составляет ок. 17 ккал/моль; содержание енола достигает всего $2,5 \cdot 10^{-4} \%$. У β -дикетонов, однако, наличие в енольной форме системы сопряженных связей и внутримолекулярной водородной связи по меньшей мере нивелирует раз-

Таблица 2. Константы равновесия кето-енолов

Растворитель Вещество	Вода	Муравьиная к-та	Уксусная к-та	Метанол	Хлороформ	Этанол	Бензол	Эфир	Сероуглерод	Гексан
Ацетоуксусный эфир	0,004	0,011	0,061	0,074	0,089	0,13	0,22	0,43	0,73	1,0
Ацетоацетанилид	—	—	0,076	0,09	0,09	0,18	0,15	0,8	—	—
Бензоилуксусный эфир (металловый)	0,008	0,028	0,16	0,16	0,18	0,32	0,45	0,90	1,60	2,20
Ацетилкамфара	—	0,15	0,50	0,55	—	0,92	—	2,6	—	—
Бензоилкамфара	—	—	—	0,87	—	1,67	—	6,5	—	—
Ацетилацетон	0,22	—	2,8	2,6	3,8	4,0	5,7	16,0	15,0	12,0
Бензоилацетон	—	2,3	8	9	13	14	—	—	—	—
Ацетилдипбензоилметан	—	—	6	5,8	—	10,1	—	—	—	—
Дибензоилметан	—	4	24	22	—	40	—	—	—	—

Только в водных р-рах часто енольные формы как кислоты сильнее кетонных форм. Если кетонные формы могут иногда являться более сильными к-тами, то не потому, что они быстро ионизируются, а потому, что медленно рекомбинируются из ионов.

К. Мейеру принадлежит установление эмпирич. количественной зависимости констант кето-енольного равновесия от растворителя: $K_1 = EL$, где L — енолизующая способность растворителя, равная константе таутомерного равновесия стандартного вещества в данном растворителе (таким стандартным веществом был принят ацетоуксусный эфир); E — енолизуемость кето-енола, независимая от растворителя и равная отношению константы равновесия взятого кето-енола к константе равновесия стандартного вещества. О. Димрот связал константу таутомерного равновесия с растворимостью форм: $K_1 = G \frac{L_e}{L_k}$, здесь L_e и L_k — растворимости кетонной и енольной форм в данном растворителе; G — константа, характерная для растворителя, к-рую выводят из положения равновесия и растворимости форм ацетоуксусного эфира (принимаемого за стандарт) в данном растворителе. Обе формулы могут быть выведены из ур-ний теории кислотно-основного таутомерного равновесия.

личие в энергиях образования таутомерных форм. Из ф-лы 2 выводится зависимость, подобная ф-ле Мейера (см. выше), но пригодная для описания сложных тройных систем: $K_T = EI + E'L'$. Первый член относится к *цис*-, второй к *транс*-енолизации.

Цис-енолизация β -дикарбонильных соединений с открытой цепью возрастает с понижением полярности растворителя в ряду вода, спирты, бензол, эфир, сероуглерод, гексан; *транс*-енолизация этих дикетонов, а также α -ациллактонов не зависит от природы растворителя. *Транс*-енолизация циклич. β -дикетонов, содержащих обе карбонильные группы в одном кольце, напр. димедона, возрастает с увеличением полярности растворителя.

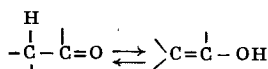
Для определения положения таутомерного равновесия применяют химич. и физич. методы. Первые пригодны лишь в том случае, если под влиянием добавляемого реагента не происходит смещение равновесия, и реакция с этим реагентом протекает быстрее, чем само таутомерное превращение. Наиболее распространенным химич. методом анализа кето-енольных таутомерных смесей является бромометрич. титрование. Для обнаружения *цис*-енольных форм применяется качественная реакция с хлорным железом, а также образование медного внутримолекулярного соединения с ацетатом меди. Физич. методы име-

ют преимущество перед химич. в том отношении, что не могут вызывать химич. превращений исследуемого вещества и влиять на положение таутомерного равновесия. Из физич. методов применяют исследование спектров: ультрафиолетовых, инфракрасных, комбинационного рассеяния и ядерного магнитного резонанса.

С явлением Т. тесно связаны многие химико-технологич. процессы, особенно в области синтеза лекарственных веществ и красителей. Напр., енолизация составляет одну из стадий произ-ва аскорбиновой к-ты (витамина С). Очень важна роль Т. в процессах, протекающих в живых организмах.

Лит.: Бекер Дж. Б., Таутомерия, пер. с англ., М., 1937; Темникова Т. И., Курс теоретических основ органической химии, 2 изд., Л., 1962; Рутлов О. А., Теоретические проблемы органической химии, М., 1956; Непеска Н., Chemie der Beta-Dicarbonyl-Verbindungen, В., 1950; Немецков А. Н., Кабачник М. И., Ж. общ. химии, 1955, 25, вып. 1, 41; Кабачник М. И., в сб.: Проблемы механизма органических реакций, Киев, 1953; его же, Ж. Всес. хим. об-ва, 1962, 7, № 3, 263. С. Т. Иоффе.

ТАУТОМЕРИЯ КЕТО-ЕНОЛЬНАЯ — один из видов таутомерии, заключающийся в существовании подвижного равновесия между кетонной и енольной формами:



Т. к.-е. относится к прототропным превращениям: она обусловлена перемещением атома водорода между С (в кето-форме) и О (в еноле). Т. к.-е. представляет процесс триадного типа, в к-ром участвуют, помимо Н, еще три атома.

Обычно при Т. к.-е. равновесие резко смещено в сторону кето-формы; но нередко, в особенности в системах с активными метиленовыми группами, енолы более устойчивы. Типичным, наиболее изученным примером Т. к.-е. является *ацетоуксусный эфир*, в к-ром всегда содержится примесь енола. Обе формы выделены в индивидуальном состоянии; каждая из них постепенно превращается в ацетоуксусный эфир, содержащий ок. 7% енольной формы. Т. к.-е. установлена и в случае других эфиров β-кетокислот, эфиров β-альдегидокислот, α- и β-дикетонных, трикетонных и др.

Лит. см. при ст. *Ацетоуксусный эфир* и *Таутомерия*.

Я. Ф. Комиссаров.

ТАФТА УРАВНЕНИЕ — уравнение, выражающее связь между константами равновесия или скорости реакции (k) замещенных производных алифатич. соединений и (k_0) соответствующих незамещенных, $\lg(k/k_0) = \rho^* \sigma^*$, где ρ^* — постоянная, характеризующая чувствительность реакционного центра к влиянию со стороны индукционного эффекта и зависящая только от типа реакции, σ^* — постоянная заместителя, характеризующая относительную силу воздействия этого заместителя на реакционный центр и зависящая только от вида заместителя.

Так же, как и *Гаммета уравнение*, Т. у. вытекает из т. наз. принципа «линейности свободных энергий».

Поскольку ρ — относительная величина, характеризующая один тип реакции по отношению к другому, то, приняв какую-либо реакцию за стандартную, приписывают ей $\rho = 1$.

Стандартной реакцией принята реакция гидролиза замещенных уксусноэтилового эфира в воде при 25°, откуда σ для любого заместителя выражается величиной $\lg(k/k_0)$, где k_0 — константа скорости гидролиза уксусноэтилового эфира, а k — константа скорости гидролиза его замещенного.

Физич. основа Т. у. заключается в том, что каждый заместитель, обладая определенной способностью взаимодействовать с электронной системой реакционного центра, обуславливает соответствующие изменения распределения электронной плотности в нем в момент реакции. Это изменение одинаково сказывает-

ся на различных реакциях производных алифатич. углеводов.

Исходя из этого, константа σ^* представляет собой меру влияния заместителя по индуктивному эффекту на реакционную способность молекулы.

Константы σ^* для нек-рых заместителей приведены в таблице.

Полярные (индукционные) константы Тафта

Заместитель	σ^*	Заместитель	σ^*
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$	+5,3	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})\text{CH}$	+0,765
NO_2	+3,9	$\text{CH}_2=\text{CH}$	+0,653
CH_3SO_2	+3,7	$\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	+0,60
CN	+3,6	C_6H_5	+0,600
F	+3,1	HOCH_2	+0,555
Cl	+2,9	CH_2OCH_2	+0,520
COOH	+2,9	$\text{O}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2$	+0,50
Br	+2,8	H	+0,490
CCl_3	+2,65	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$	+0,410
CF_3	+2,6	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$	+0,405
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	+2,38	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_2$	+0,385
J	+2,36	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$	+0,360
F_2CH	+2,05	$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2$	+0,32
CH_2OOC	+2,00	$\text{NC}(\text{CH}_2)_2$	+0,30
Cl_2CH	+1,940	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	+0,215
$\text{O}_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}$	+1,704	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$	+0,13
CH_3CO	+1,65	$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2$	+0,12
HO	+1,55	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{CH}$	+0,11
CH_3O	+1,45	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2$	+0,08
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}$	+1,35	$\text{NC}(\text{CH}_2)_2$	+0,06
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}$	+1,30	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$	+0,04
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_2$	+1,32	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	+0,02
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2+$	+1,90	CH_3	+0,000
NCCCH_2	+1,300	$\text{CN}(\text{CH}_2)_2$	-0,06
$\text{Cl}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}$	+1,188	C_2H_5	-0,100
FCH_2	+1,10	$\text{n-C}_4\text{H}_9$	-0,115
HOOCCH_2	+1,05	$\text{n-C}_6\text{H}_{13}$	-0,125
ClCH_2	+1,05	$\text{u-C}_4\text{H}_9$	-0,130
$\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}$	+1,012	Циклогексил	-0,15
BrCH_2	+1,00	$(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}_2$	-0,165
CF_3CH_2	+0,92	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2$	-0,190
$\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}$	+0,90	Циклопентил	-0,200
$\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$	+0,882	$\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{CH}$	-0,210
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$	+0,85	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}$	-0,225
JCH_2	+0,85	$(\text{CH}_3)_2\text{C}-(\text{CH}_3)\text{CH}$	-0,28
$\text{N}=\text{C}-(\text{CH}_2)_2$	+0,80	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	-0,300

Отрицательные значения σ^* отвечают электронодонорной функции заместителя, положительные — электроноакцепторной.

Т. у. не является строгим; отклонения от него обусловлены главным образом стерич. факторами. Выведены ур-ния, учитывающие стерич. факторы наряду с полярными.

Лит.: Taft R. W., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, № 12, 3120; его же, там же, 1953, 75, № 17, 4231; его же, [глава XIII], в кн.: Пространственные эффекты в органической химии, под ред. М. С. Ньюмена, пер. с англ., М., 1960.

Ю. Н. Новиков.

ТВЕРДОЕ РАКЕТНОЕ ТОПЛИВО — см. Пороха.

ТВЕРДОЕ ТЕЛО — одно из агрегатных состояний вещества, характеризующееся геометрически правильным расположением атомов (молекул, ионов), образующих кристаллич. решетку. Исследования структуры жидкостей, а также аморфных Т. т. — переохлажденных жидкостей, проведенные в последние годы, показали, что в этих телах при темп-ре, близкой к кристаллизации, возникает ближний порядок в расположении частиц, аналогичный тому, к-рый образуется в Т. т. в процессе кристаллизации жидкости. Однако в жидкости и аморфных телах отсутствует дальний порядок, что приводит, в частности для аморфных тел, к отсутствию определенной темп-ры плавления (см. Кристаллическое состояние, Порядок ближний и дальний). Одной из наиболее характерных особенностей Т. т. является анизотропия — зависимость всех его физико-химич. и механич. свойств от направления. Образование Т. т. из расплава протекает при строго определенной темп-ре и сопровождается выделением тепла, наз. теплотой кристаллизации λ . Зависимость темп-ры кристаллизации от давления p определяется законом Клапейро-

на—Клаузиуса: $dT/dp = T_s(V_2 - V_1)/\lambda$, где T_s —тем-ра кристаллизации при нормальном давлении, V_2 —уд. объем жидкости и V_1 —уд. объем Т. т. Отсюда следует, что если объем возникающего Т. т. меньше объема жидкости ($V_1 < V_2$), то тем-ра кристаллизации растет с ростом давления, и, наоборот, при $V_1 > V_2$ —уменьшается. Уменьшение уд. объема при образовании Т. т. имеет место для большинства веществ, тогда как увеличение уд. объема свойственно лишь нек-рым телам, к числу к-рых относятся лед, висмут, галлий, сурьма и нек-рые сплавы, как, напр., чугуны.

Общая термодинамич. теория образования новой фазы в метастабильной переохлажденной или пересыщенной исходной среде была развита Гиббсом в 1878. Образование зародыша новой фазы сопряжено с преодолением потенциального барьера, связанного с возрастанием свободной энергии системы в результате возникновения новых поверхностей раздела, в рассматриваемом случае—поверхности раздела Т. т.—окружающая среда. Преодолеть этот потенциальный барьер могут лишь те зародыши, размеры к-рых больше нек-рого критического, определяемого выражением: $r_k = A\sigma T_s / \Delta T$, где A —постоянная для данного вещества величина, σ —поверхностное натяжение на границе Т. т.—окружающая среда, ΔT —величина переохлаждения ($\Delta T = T - T_s$). Возникновение зародыша твердой фазы и начальная стадия его роста до критич. размеров, связанные с ростом свободной энергии системы, не могут быть объяснены в рамках термодинамики. Объяснение этому дается молекулярно-статистич. теорией на основе представлений о флуктуациях (см. *Кристаллизация*).

Свободно образовавшееся в процессе кристаллизации Т. т.—кристалл, обладает равновесной формой, т. е. его свободная энергия минимальна. Для идеального кристалла среди всех кристаллич. форм равного объема (следовательно, и равной объемной энергии) равновесной является та, к-рая обладает наименьшей свободной поверхностной энергией (для реальных кристаллов этого требования недостаточно, т. к. в равных по объему кристаллах объемная свободная энергия может быть различной в зависимости от числа, характера и распределения дефектов структуры). Она определяется след. вариационным выражением Гиббса:

$$\sum \sigma_i S_i \rightarrow \min \text{ (при } V = \text{const)}$$

где $\sigma_i S_i$ —свободная поверхностная энергия и площадь i -той грани, V —объем кристалла. Решение этой вариационной задачи, известное под названием теоремы Вульфа, может быть представлено след. образом: $\sigma_i/h_i = \text{const}$, где h_i —расстояние i -той грани от центра кристалла. Из этой теоремы следует, что скорости роста различных граней кристалла пропорциональны величинам их поверхностной энергии. Следовательно, быстрее всего растут грани, обладающие наибольшей поверхностной энергией, и медленнее—грани с меньшими значениями σ . В результате этого быстрорастущие грани исчезают и равновесная форма кристалла содержит преим. грани с наименьшей свободной поверхностной энергией.

По мере повышения тем-ры, устойчивость кристаллич. решетки уменьшается в результате роста тепловой подвижности частиц. При тем-ре плавления исчезает дальний порядок в расположении частиц и Т. т. перестает существовать, обращаясь в жидкость (см. *Плавление*). В нек-рых случаях возможен прямой переход Т. т. в газ, минуя жидкое состояние (см. *Сублимация*). Общая теория термич. устойчивости кристаллич. решетки Т. т. в настоящее время еще не создана.

В структурной композиции Т. т. наблюдается значительное разнообразие. Прimitивная простота

структуры одновалентных металлов, галогенидов и алмаза резко усложняется в интерметаллич. соединениях, органич. кристаллах, сложных силикатах геологич. пород и, наконец, превращается в уже совершенно запутанный лабиринт высокомолекулярных кристаллов и биологич. соединений (см. *Кристаллы*). Рентгеновская электронная и нейтронная кристаллография достигла в настоящее время больших успехов в расшифровке всех областей этого многообразного структурного спектра.

Силы, связывающие между собой атомы или молекулы в Т. т., имеют почти исключительно электр. природу; роль магнитных и гравитационных взаимодействий практически равна нулю. Различают четыре основных вида связи: ионная, ковалентная, металлическая и Ван-дер-Ваальса (молекулярная). Ионные кристаллы при низких тем-рах являются диэлектриками, а при высоких обладают ионной проводимостью. Энергия связи составляет 150—250 ккал/моль. При низких тем-рах Т. т. с ковалентной связью являются диэлектриками, но с повышением тем-ры проводимость (электронная) растет в результате термич. активации электронов. Энергия связи в ковалентных кристаллах составляет 150—300 ккал/моль (см. *Химическая связь*). Металлическая связь между атомами Т. т. определяет высокую электр. и теплопроводность металлов и другие их физико-химич. и механич. свойства. Энергия связи в металлах составляет 20—200 ккал/моль (см. *Металлы*). Связь между частицами в кристаллах инертных газов и в органич. соединениях (молекулярных кристаллах) осуществляется слабыми электростатич. силами, наз. силами Ван-дер-Ваальса. Слабая связь, вызываемая этими силами, приводит к весьма низким значениям тем-ры плавления и кипения и малой механич. прочности молекулярных кристаллов. Энергия связи составляет ~1—10 ккал/моль (см. *Межмолекулярное взаимодействие*). Кроме сил Ван-дер-Ваальса, существует еще один вид слабого взаимодействия, играющего большую роль в высокомолекулярных и биологич. соединениях, и наз. *водородной связью*; энергия связи 3—12 ккал/моль.

Современная квантово-механич. теория Т. т., так наз. *зона́ная теория*, является обобщением квантовой теории атома. При сближении большого числа N (в объеме одного см³) одинаковых атомов, образующих Т. т., взаимодействие их электр. полей приводит к расщеплению каждого из квантовых состояний электрона на N различных состояний. Вместо системы дискретных уровней энергии, к-рыми характеризуются электроны в атоме, при переходе к Т. т. появляется система полос, каждая из к-рых представляет собой энергетич. уровень электрона, присутствовавшего в отдельном атоме, но расщепленного на N чрезвычайно близких друг к другу уровней. Расстояние между соседними уровнями в такой полосе имеет порядок 10^{-22} эв и поэтому их совокупность можно рассматривать как сплошную полосу шириной порядка 1 эв, в пределах к-рой может находиться энергия электрона. Такая полоса энергетич. состояний наз. *зоной*. Если в исходных атомах имеются незавершенные группы валентных электронов, как, напр., один электрон в состоянии $3s$ в атоме натрия, то в Т. т. зона нормальных уровней, соответствующих $3s$ -состоянию, окажется лишь частично заполненной. В самом деле, законченная $3s$ -группа в атоме должна состоять из двух электронов. В твердом натрии она расщепляется на зону из N уровней энергии, на каждом из к-рых может находиться по 2 электрона, в соответствии с *Паули принципом*. Все-го, таким образом, в зоне $3s$ может разместиться $2N$ -электронов, а т. к. число $3s$ -электронов равно N , то только на $N/2$ уровнях с наименьшей энергией нахо-

дятся по 2 электрона, а остальные $N/2$ уровней остаются свободными. Тем самым валентные электроны в твердом натрии легко могут перемещаться внутри такой энергетич. зоны, переходя на более высокие энергетич. уровни (напр., при наложении внешнего электр. поля), образуя систему «свободных» электронов, характерную для металла.

Иная картина наблюдается, напр., в кристаллах каменной соли (NaCl). При образовании этого кристалла 3s-электрон натрия присоединяется к пяти 3p-электронам хлора, образуя отрицательный ион Cl с замкнутой группой электронов $Cl^-: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, аналогичной атому аргона, тогда как положительный ион Na с замкнутой электронной группой $Na^+ — 1s^2 2s^2 2p^6$ аналогичен атому неона. При расщеплении квантовых состояний электронов, входящих в ионы Na^+ и Cl^- , число состояний в каждой зоне будет в точности соответствовать числу наличных электронов. Зоны 2p для Na^+ и 3p для Cl^- окажутся целиком заполненными электронами, по два электрона на каждом уровне энергии. Ближайшая энергетич. зона, соответствующая 3s-электронам атома Na, оказывается совершенно свободной, но переместиться в эту зону электронам практически невозможно даже при сравнительно сильных внешних воздействиях, т. к. от зоны 3p ее отделяет энергетич. барьер шириной ~ 6 эв. Следовательно, в кристалле NaCl отсутствуют «свободные» электроны и он является диэлектриком. При высоких темп-рах электропроводность кристаллов NaCl становится заметной, но она связана с подвижностью ионов. Энергетич. барьер, разделяющий близлежащие зоны с дозволёнными значениями энергии, наз. запрещенной зоной, т. к. электроны не могут обладать собственными этой зоне значениями энергии.

Как правило, если электроны образуют в атоме или молекуле законченную группу, то при образовании Т. т. создаются зоны, все уровни к-рых заполнены, и такие вещества будут обладать (при достаточно низких темп-рах) свойствами диэлектриков. Таковы кристаллы инертных газов, ионные и ковалентные кристаллы с насыщенными валентными связями. Однако элементы II группы периодич. системы Менделеева (Be, Mg, Zn, Cd), у к-рых имеется законченная группа из двух s-электронов, являются тем не менее металлами, а не диэлектриками. Это объясняется возникающим в этих случаях частичным перекрытием отдельных зон: законченные группы электронов займут только часть объединенной (перекрытой) зоны.

Если запретная зона в данном Т. т., отделяющая зону основных энергетич. уровней электронов от ближайших зон, обладающих возможными для электрона значениями энергии, не очень широка и составляет $\sim 1-1,5$ эв, то в результате соответствующего внешнего воздействия электрон может перескочить в эту новую зону и стать «свободным». Таким внешним воздействием может явиться поглощение электроном фотона при облучении, если $h\nu > \Delta E$ (где ΔE — ширина запрещенной зоны), или тепловое движение частиц, всегда имеющее место в Т. т. при темп-рах, отличных от абсолютного нуля. Хотя при комнатной темп-ре средняя энергия теплового движения составляет лишь ок. 0,03 эв, тем не менее активация в результате теплового движения возможна в результате флуктуационных всплесков энергии, передаваемой решеткой электрону. В чистых полупроводниках с шириной запрещенной зоны до 1,5 эв имеет место именно такой механизм переброски электронов в близлежащую не занятую зону (зону проводимости), т. е. на более высокий энергетич. уровень, где электрон становится «свободным». Этим объясняется, в частности, наиболее характерное свойство электронных

полупроводников, заключающееся в том, что их электропроводность растет с ростом темп-ры (см. *Полупроводники*).

Реальные Т. т. даже в термодинамически равновесном состоянии всегда содержат нек-рое количество точечных дефектов структуры — вакансий и межузельных атомов. В состоянии же далеко от равновесия (что обычно имеет место) Т. т. содержат множество разнообразных дефектов. Главными из них (кроме точечных) являются одномерные дефекты — дислокации и двумерные — границы зерен, блоков, межфазные границы и т. п.

Ряд свойств Т. т. не зависит или в очень слабой степени зависит от наличия дефектов структуры. Такие свойства Т. т. наз. структурно-нечувствительными. К ним относятся упругие, оптические, тепловые и электр. свойства. Другие свойства Т. т., т. наз. структурно-чувствительные, существенно зависят от характера, числа и распределения дефектов. К этим свойствам относятся пластичность, прочность, химич. активность, кинетика разного рода диффузионных процессов в Т. т. (см. *Дефекты структуры, Дислокации в кристаллах и Механические свойства материалов*).

В связи с развитием новой техники, предъявляющей весьма высокие требования к Т. т. как в отношении прочности и жаропрочности, так и в отношении стойкости против действия различных агрессивных сред, усиленно ведутся поиски новых синтетич. Т. т., обладающих нужным комплексом свойств. Эти поиски уже теперь привели к созданию новых Т. т., таких, напр., как кристаллические стекла — *ситаллы* или материалы типа САП, обладающих рядом замечательных новых свойств.

Лит.: Жданов Г. С., Физика твердого тела, М., 1962; К и т т е л ь Ч., Введение в физику твердого тела, пер. с англ., 2 изд., М., 1962; Ван Бюрен, Дефекты в кристаллах, пер. с англ., М., 1962; Иоффе А. Ф., Физика полупроводников, М.—Л., 1957; Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А., Физическая химия, М., 1964. В. И. Листман.

ТВЕРДОСТИ ШКАЛА — последовательное расположение определенного числа произвольно выбранных твердых тел в порядке возрастающих значений твердости. Впервые Т. ш. была предложена Моосом в начале 19 в. как один из возможных критериев систематизации минералов. Эта шкала дает относительные значения твердости и построена на том принципе, что более твердое тело оставляет царапину на поверхности более мягкого тела. Т. ш. по Моосу включает десять минералов, расположенных в следующем порядке по мере возрастания твердости:

1. Тальк ($4SiO_2 \cdot 3MgO \cdot H_2O$)	6. Полевой шпат ($NaAlSi_3O_8$)
2. Гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)	7. Кварц (SiO_2)
3. Кальцит ($CaCO_3$)	8. Топаз ($SiO_2 \cdot Al_2F_2$)
4. Флюорит (CaF_2)	9. Корунд (Al_2O_3)
5. Апатит [$Ca_5F(PO_4)_3$]	10. Алмаз (C)

В этой шкале твердость характеризуется номером и не имеет размерности. Так, напр., если минерал неизвестной твердости царапает кальцит, но сам царапается флюоритом, то его твердость заключена между 3 и 4 по Моосу. В дальнейшем были сделаны многочисленные измерения абс. значений твердости (в $кг/мм^2$) указанных минералов различными методами — Бринелля, Роквелла, Виккерса, маятниковым методом и т. д. (см. *Твердость*). При этом оказалось, что числа Т. ш. Мооса пропорциональны логарифмам абс. твердости этих минералов, за исключением алмаза, что указывает на значительность разрыва в величине твердости между корундом и алмазом. Это обстоятельство дало основание М. М. Хрущову предложить в 1947 новую Т. ш., содержащую не 10, а 15 чисел твердости.

В шкале твердости Хрущова пропорциональность между числом твердости и логарифмом абс. твердости веществ имеет место для всех веществ этой шкалы.

Сопоставление чисел твердости по шкалам Мооса и М. М. Хрущова

Вещество	Число твердости по Моосу	Число твердости по Хрущову
Тальк	1	0,9
Гипс	2	2,3
Кальцит	3	3,3
Флюорит	4	4
Апатит	5	5,7
Полевой шпат	6	6,5
Кварц	7	7,3
Карбид вольфрама	между 7 и 8	7,8
Топаз	8	7,9
Корунд	9	8,9
(TiW)C	} между 9 и 10 {	9,0
Карбид титана		10,0
Карбид кремния		10,1
Алмаз	10	15,0

Лит. см. при ст. Твердость.

В. И. Лихтман, О. А. Троицкий.

ТВЕРДОСТЬ — сопротивление поверхностных слоев материала местным деформациям. Величина Т. материалов обычно оценивается сопротивлением вдавлению в их поверхность индикатора из более твердого материала: а) шарика (Т. по Бринеллю и по Роквеллу); б) конуса (Т. по Роквеллу, шкала С); в) пирамиды (Т. по Виккерсу, микротвердость по М. М. Хрущову и Е. С. Берковичу). За меру Т. по Бринеллю *НВ* принимается среднее сжимающее напряжение в кг/мм^2 , вычисляемое на единицу поверхности шарового отпечатка. Наиболее распространено вдавливание шарика диаметром 10 мм; длительность выдержки под нагрузкой 10—30 сек. При замене шарика одного диаметра *d* другим, для получения сравнимых значений Т., нагрузка *P* на шарик должна быть изменена так, чтобы отношение P/d^2 оставалось постоянным (на основании законов подобия). Существенным недостатком метода Бринелля является наличие зависимости *НВ* от нагрузки. Этого недостатка лишены методы вдавливания конуса и пирамиды. Т. при вдавливании конуса или пирамиды (*НС*) остается постоянной при любых нагрузках и меняется лишь в зависимости от угла при вершине конуса (пирамиды). Обычно этот угол для конуса равен 90°. Для пластичных материалов наблюдается прямая пропорциональность между *НС* и временным сопротивлением материала σ_b (наибольшим сопротивлением, фиксируемым на диаграмме напряжение — деформация при растяжении данного материала), что может быть использовано для быстрого определения σ_b данного материала.

Т., по Виккерсу, определяется путем вдавливания четырехгранной пирамиды с углом 136° между противоположными гранями. Величина Т. рассчитывается из длины диагонали отпечатка. Вследствие большого угла при вершине пирамиды малой глубине отпечатка соответствует большая величина диагонали отпечатка. Это увеличивает чувствительность метода и делает его особо пригодным для изучения свойств тонких поверхностных слоев.

Сравнение Т. различных материалов, измеренных методами Бринелля, Роквелла и Виккерса, показывает, что Т. по Роквеллу (вдавливание конуса) всегда на 10—15% выше, чем по Бринеллю, тогда как методы Бринелля и Виккерса дают совпадающие результаты для материалов малой и средней Т. Для материалов высокой Т. ($НВ=350 \text{ кг/мм}^2$ и выше) метод Бринелля дает несколько заниженные результаты.

Кроме указанных наиболее распространенных методов, Т. оценивается также методом царапания, методом Шора и маятниковым методом. Простейшим методом оценки относительной твердости двух тел является царапание одного другим; более твердое

тело оставляет царапину на более мягком. На этом принципе построена шкала Т. минералов по Моосу (см. *Твердости шкала*). В методе Шора критерием Т. служит высота упругого отскока стального шарика, падающего на данный материал с определенной высоты. Чем больше величина упругого отскока, тем выше условная Т. материала. Этот метод совершенно неприменим для оценки Т. материалов с резко различными модулями упругости (так, напр., по Шору, Т. резины оказывается более высокой, чем Т. стали), но он может быть использован для относительной оценки одного и того же материала в разных структурных состояниях.

Измерение Т. с помощью маятника основано на постепенном затухании его колебаний в результате разрушения испытуемого материала острием (или двумя остриями — опорами), на к-рое опирается маятник. За меру Т. здесь принимается либо уменьшение амплитуды колебаний за определенное число циклов (по Герберту и В. Д. Кузнецову), либо величина, пропорциональная обратной относительной скорости затухания амплитуды в начальный момент пуска маятника (по П. А. Ребиндеру). Маятниковый метод измерения Т. используется гл. обр. для хрупких материалов — различных горных пород.

Измерение Т. материалов как метод оценки их механич. свойств широко используется в технике. Малый объем, вовлеченный в деформацию при измерении Т., возможность производить испытание на поверхности тел различной формы и размеров и, таким образом, не пользоваться специально изготовленными образцами, возможность проведения простейшего фазового анализа (с помощью измерений микротвердости) делают испытания на Т. незаменимым производственным методом массовой оценки механических свойств материалов.

Лит.: О'Нейль Г., Твердость металлов и ее измерение, пер. с англ., М.—Л., 1940; Шрейнер Л. А., Твердость хрупких тел, М.—Л., 1949; Хрущов М. М., Беркович Е. С., Микротвердость, определяемая методом вдавливания, М.—Л., 1943; Кузнецов В. Д., Физика твердого тела, т. 2, 2 изд., Томск, 1941; Давиденков Н. Н., Некоторые проблемы механики материалов, Л., 1943; Фридман Я. Б., Механические свойства металлов, 2 изд., М., 1952.

В. И. Лихтман, О. А. Троицкий.

ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ (в аналитической химии) — см. *Твердофазный химический анализ*.

«ТВЕРДОФАЗНЫЕ» ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ — цветные аналитич. реакции, при выполнении к-рых наблюдается изменение окрасок, связанное с образованием или исчезновением твердой фазы. Рассматриваемое явление встречается очень часто. Напр., в твердом состоянии PbJ_2 — желтый, HgJ_2 — красный, а их р-ры бесцветны. Различная окраска в твердом и в растворенном состоянии связана со структурой кристалла, но не со строением молекулы. Это подтверждается часто наблюдаемым плеохроизмом, когда окраска кристалла различна в различных направлениях. Поэтому, в отличие от др. категорий цветных реакций, в данном случае по ф-ле реагента нельзя предвидеть его способность давать «Т.» ц. р. Тем не менее, среди нек-рых классов органич. соединений достаточно часто встречаются вещества, способные давать «Т.» ц. р. Сюда относятся нек-рые основные красители: ди- и трифенилметановые, полиметиновые, роданины, азопроизводные диаминостильбендисульфокислоты и др.

По своей природе «Т.» ц. р. являются реакциями осаждения. Поэтому всякая аналитич. реакция, сопровождающаяся образованием или растворением осадков, в принципе может стать цветной «твердофазной», если для ее выполнения использовать соответствующие реагенты. «Т.» ц. р. возможны для всех осаждаемых ионов, в том числе и щелочных металлов, не способных, напр., к реакциям, основанным на ком-

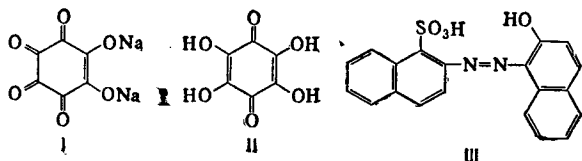
плексобразования или на окислительно-восстановительных процессах.

Реагенты для выполнения «Т.» ц. р. часто являются групповыми. Ионы-аналоги дают особенно близкие или идентичные реакции. Так, реагент *антразо*, образующий окрашенные катионы, в кислых средах дает розовые р-ры. С тяжелыми анионами образуются окрашенные малорастворимые соли. При этом с анионами $\text{MeIV}-\text{Cl}_2^-$ возникают одинаковые сине-фиолетовые осадки вне зависимости от природы 4-валентного металла ($\text{MeIV}-\text{Sn, Pb, Te, Re, Pt, Pd}$), а с анионами MeIIICl_4^- и MeIIICl_3^- — розовые или розово-бурые. Благодаря такому сходству реагенты типа антразо могут применяться для идентификации формы ионов элементов.

Малорастворимые продукты, образующиеся при выполнении «Т.» ц. р., чаще всего представляют нормальные соли, содержащие комплексный анион или катион. Реже это внутрикомплексные или вообще циклич. соли, еще реже — продукты реакций др. типов. Соответственно этому применяемые гл. обр. органич. реагенты чаще всего являются поставщиками катионов или анионов.

Реагенты — поставщики катионов. Метилловый фиолетовый, кристаллич. фиолетовый, роданин Б, астрафлорсин и др. полиметаллические красители используются для обнаружения As, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Ge, Hg, In, Ir, Mo, Nb, Os, P, Pb, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Sb, Si, Sn, Ta, Tl, U, W, Zn и др. элементов, к-рые вначале добавлением роданидов, иодидов или иными путями переводят в анионы. Антразо — реагент на 4-валентные металлы, образующие анионы MeIVCl_2^- .

Реагенты — поставщики анионов. Иодиды используют для «Т.» ц. р. на Pb, Pd. Родизонат натрия (I) и тетраоксихинон (II) образуют желтые р-ры. С ионами бария в кислой и стронция в нейтральной среде образуются красные осадки. Свинец



дает фиолетовый осадок. 2-оксинафталин-(1-азо-2)-нафталин-1-сульфокислота (III), пиридиниевая соль образуют оранжевые р-ры. Все катионы, даже Na^+ и K^+ , образуют малорастворимые соли с окраской от оранжево-красной до малиновой. Реагент настолько чувствителен, что он используется для оценки качества дистиллированной воды. Эозин дает розовые р-ры, суспензия его Ag-соли — малиновая.

Обращение твердофазные цветные реакции. «Обращенными» наз. такие реакции, при к-рых происходит растворение суспензии, примененной как реагент. Используется, напр., буровато-черная суспензия нерастворимого периодида метиленовой голубой. Периодид-анионы находятся в метиленовой голубой. Периодид-анионы находятся в равновесии с иодидами и элементарным иодом: $\text{I}_3^- \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{I}^0$. Поэтому при добавлении элементов, связывающих иодиды (Ag, Hg, Cd, Pd), или восстановителей, периодид-анионы разрушаются, суспензия растворяется и буровато-черная окраска переходит в голубую.

«Т.» ц. р. широко используются для обнаружения и определения многих элементов. Для придания суспензиям большей устойчивости вводят желатину или др. защитные коллоиды. Иногда при полукван-

товых определениях реакции выполняют на фильтровальной бумаге, на к-рой парафином или пергаментизацией нанесены кольца, ограничивающие распыление помещенных внутрь колец капель. Получают окрашенные пятна определенной поверхности, что очень облегчает процесс капельной колориметрии. Соли, образуемые катионами основных красителей с комплексными галогенидными анионами металлов, напр. (катион метилового фиолетового) SbCl_6^- , способны из водных суспензий экстрагироваться органич. растворителями. Избыточный хлорид основного красителя не экстрагируется. Используя это обстоятельство, методы с «Т.» ц. р. можно превращать в экстракционно-фотометрические.

Действие, используемое в методах осаждения, адсорбционных индикаторов основано на «Т.» ц. р. При титрованиях, напр., серебра иодидами в присутствии поставляющего анионы индикатора эозина наблюдается окраска эозината серебра, пока в системе имеются в достаточной концентрации катионы Ag^+ . После связывания их иодидами исчезает и характерная окраска.

Лит.: Кузнецов В. И., Усп. химии, 1949, 18, вып. 1, 75; его же, Завод. лабор., 1948, 14, № 5, 545; его же, ДАН СССР, 1950, 70, № 6, 1011. В. И. Кузнецов.

ТВЕРДОФАЗНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ — аналитич. реакции, протекающие между веществами, находящимися в кристаллич. состоянии, обнаруживаемые обычно по изменению окраски. Впервые такое взаимодействие между твердыми солями установил в конце 19 в. Ф. М. Флавицкий. Работы в этом направлении были продолжены лишь 50 лет спустя (с 1947) П. М. Исаковым, а затем П. И. Воскресенским и другими. За истекшие 20 лет описано более 200 реакций с участием 50 элементов.

Установлено, что реакции, протекающие между веществами, находящимися в растворе, могут протекать также и в твердой фазе при обычной темп-ре. Проводятся такие реакции весьма просто. Реагирующие вещества берут в количестве 1 мг и меньше, высыпают на фильтровальную бумагу или в маленький фарфоровый тигель, смешивают и растирают деревянной или стеклянной палочкой и наблюдают при этом за изменением окраски.

Описаны также реакции, характерные только для взаимодействия веществ в твердой фазе и трудно осуществимые в растворах, т. наз. контактные реакции, возникающие при простом соприкосновении кристаллов, без какого-либо механич. воздействия. Эти реакции многочисленны, их примерами могут служить: взаимодействие между кристаллич. радонистым калием или аммонием и бисульфатом калия, между солями кобальта и тиосульфатом натрия и др. Особый интерес представляет образование комплексных соединений при взаимодействии твердых веществ, что исключает влияние растворителя.

Нек-рые твердофазные реакции проводят при несильном нагревании. Нередко большое влияние оказывает влага, пары воды, увлажнение реакционной массы дыханием и т. п.

Т. х. а. может быть использован как экспрессный метод при проведении качественного анализа в полевых условиях минералов, руд, удобрений и пр. Им можно пользоваться для качественной проверки сплавов, в фармации — для проверки нек-рых лекарств, и т. д. Установлено, что Т. х. а. может быть использован и для количественного определения ряда ионов методом твердофазной колориметрии, т. е. по интенсивности окраски порошков. Для этого могут быть использованы трехцветные колориметры. Для полевых исследований применяют карманные полевые походные химич. лаборатории Воскресенского, рассчитанные на заданную группу элементов, к-рые могут быть

использованы геологами и минералогами, а также для качественного анализа удобрений, почв и пр.

Ниже приводятся нек-рые реакции, применяемые в Т. х. а.

Бериллий. К соли бериллия или к его гидроокиси добавлять равное количество твердого одного натрия и растирают стеклянной палочкой. Затем добавляют очень немного ацетилсалициловой кислоты и снова растирают. Масса окрашивается в яркий желто-оранжевый цвет. **Титан.** К небольшому количеству соли титана добавляют двойное количество гидропирита, растирают, а затем добавляют в 2—3 раза больше KHSO_4 и растирание повторяют. Появляется желтая окраска надтитановой к-ты. Вместо гидропирита можно применять Na_2O_2 . В а н а д и й. К соли ванадиевой к-ты, напр. NaVO_3 , добавлять немного KHSO_4 . Даже без растирания на границе контакта солей появляется желто-оранжевая окраска V_2O_5 . При растирании солей вся масса окрашивается в указанный цвет. Ж е л е з о. При растирании соли Fe^{2+} с роданистым калием (очень немного реактива) появляется темно-красная окраска. При растирании с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ быстро образуется берлинская лазурь. При растирании соли Fe^{2+} с о-фенантролином возникает характерная красная окраска, а с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — синяя окраска. Н и к е л ь. К соли Ni^{2+} добавляют немного $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и 1—2 кристаллика диметилглиоксима. При растирании развивается характерная розово-алая окраска, усиливающаяся при увлажнении дыханием. О л о в о. При растирании с KJ соли Sn^{2+} быстро образуется SnJ_2 золотисто-желтого цвета. С в и н ц. К соли свинца добавляют KJ и растирают. Масса окрашивается в желтый цвет.

Лит.: Ф л а в и ц к и й Ф. М., О взаимодействии твердых веществ, ЖРФХО, 1898, 30, вып. 7, отд. 2; И с а к о в П. М., Качественный химический анализ руд и минералов методом растирания порошков, 2 изд., М., 1955; В о с к р е с е н с к и й П. И., Аналитические реакции между твердыми веществами и полевой химический анализ, М., 1963.

П. И. Воскресенский.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ — твердые однородные кристаллические или аморфные фазы переменного состава, состоящие из двух или большего числа компонентов, сохраняющие однородность при изменении соотношений между компонентами (неограниченно или в определенных пределах). Частным случаем Т. р. являются т. н. изоморфные смеси (или смешанные кристаллы), т. е. кристаллич. фазы переменного состава, образованные изоморфными компонентами.

Представление о Т. р., как твердом однородном комплексе нескольких тел, соотношения между к-рыми могут меняться при сохранении однородности, введено в 1890 Я. Вант-Гоффом. Это значительно расширило область представлений о *растворах*, под к-рыми до тех пор подразумевались только жидкие фазы переменного состава. В 1899 Г. Розебом термодинамич. путем вывел основные типы диаграмм состояний двойных систем с Т. р. и установил носящие его имя правила о составе Т. р. и жидких фаз, находящихся с ними в равновесии (см. *Розебома правила*). В 1906—09 Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный установили основные типы диаграмм состав — свойство двойных систем с Т. р.

Образование Т. р. осуществляется различными путями. Наиболее общий прием получения Т. р. состоит в выделении их либо при затвердевании жидких сплавов компонентов, либо из жидких р-ров последних в к.-л. растворителе. Т. р. также могут быть получены посредством *диффузии* в твердом состоянии при повышенных темп-рах или же путем конденсации газообразной фазы, образующейся при нагревании смесей веществ, способных к образованию Т. р. При рассмотрении под микроскопом структура кристаллич. Т. р. представляется гомофазной, т. е. состоит из однородных кристаллич. элементов (зерен). Нередко вследствие неравновесной *кристаллизации* Т. р. имеют неоднородную структуру; для ее превращения в однородную структуру необходим диффузионный отжиг, т. е. продолжительная выдержка Т. р. при достаточно высокой темп-ре, но ниже темп-ры кристаллизации.

Рентгенографич. исследования (см. *Рентгеноструктурный анализ*) показывают, что кристаллич. Т. р.

по своему строению могут принадлежать к следующим типам: 1) замещения; 2) внедрения и 3) вычитания. В Т. р. з а м е щ е н и я, образованных двумя металлами (напр., медью и никелем), атомы одного металла (никеля) становятся в кристаллич. структуре другого (меди) на места атомов последнего; это замещение происходит статистически (неупорядоченно), т. е. атом второго металла (никеля) может занять место любого атома в структуре первого (меди). Подобным же образом в Т. р. замещения двух ионных соединений (напр., хлористого натрия и бромистого натрия) одни ионы (напр., брома) статистически замещают места других (напр., хлора) в структуре соединения. В Т. р. в н е д р е н и я, обычно образующихся при растворении неметаллов в металлах, атомы неметалла располагаются в промежутках между атомами металла; типичный пример: Т. р. углерода в железе (см. *Железа сплавы*). Т. р. в ы ч и т а н и я характеризуются тем, что в их структуре имеются незанятые места (пустоты), в связи с чем такие структуры наз. дефектными (см. *Дефекты структуры*), пример: минерал пирротин, имеющий переменный состав, выражаемый формулой от Fe_8S_7 до $\text{Fe}_{11}\text{S}_{10}$.

Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии может быть либо неограниченной (непрерывные Т. р.), либо ограниченной (Т. р. с разрывом сплошности). Для образования непрерывных Т. р. между металлами необходимо, чтобы: 1) структурные типы кристаллов компонентов были одинаковыми (или очень близкими); 2) разность атомных радиусов компонентов, отнесенная к большему радиусу, не превышала 13,5%; 3) все компоненты были химически сходными. При несоблюдении хотя бы одного из этих условий компоненты образуют Т. р. с разрывом сплошности; однако и при соблюдении указанных условий образование непрерывных Т. р. наблюдается не всегда, а потому эти условия следует считать необходимыми, но недостаточными. Условия, благоприятствующие образованию Т. р. между компонентами, имеющими ионную, а также молекулярную структуру, еще не могут быть достаточно точно сформулированы.

Способность к образованию Т. р. является одним из самых общих свойств твердого вещества. В связи с этим Т. р. чрезвычайно широко распространены и среди природных, и среди искусственно получаемых веществ. Важнейшие порообразующие минералы, напр. полевые шпаты, роговые обманки, слюды, имеют состав, меняющийся в весьма широких пределах, причем все эти минералы остаются однородными. Минералы группы цеолитов, являющиеся гидратными формами нек-рых полевых шпатов, при нагревании теряют воду непрерывно, сохраняя однородность и прозрачность. Многие простейшие химич. соединения, напр. гидриды, карбиды, нитриды, окислы металлов, образуют Т. р. соответственно с водородом, углеродом, азотом, кислородом. Особенно большое значение имеют Т. р. металлов, т. к. при их образовании происходит значительное повышение прочности и твердости без существенного уменьшения пластичности, а также большое увеличение электрич. сопротивления. Т. р. составляют основу всех важнейших технич. сплавов, напр. конструкционных, нержавеющих и кислотоупорных сталей, бронз, латуней, легких и сверхлегких алюминиевых и магниевых сплавов высокой прочности, сплавов высокого электрич. сопротивления. Из неметаллич. Т. р. особенно важно *стекло*. О диаграммах состояния, диаграммах состав — свойство и о превращениях Т. р. двух компонентов см. *Двойные системы*, об изменении структуры и свойств Т. р. см. *Термическая обработка металлов*.

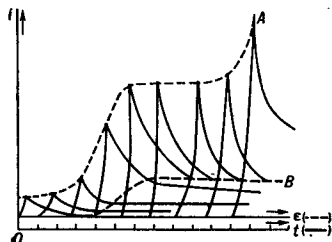
Лит.: Куряков Н. С., Избранные труды, т. 1—3, М., 1960—63; его же, Введение в физико-химический анализ, 4 изд., М.—Л., 1940; Агеев Н. В., Химия металлических сплавов, М.—Л., 1941; Аносов В. Я., Погодин С. А., Основные начала физико-химического анализа, М.—Л., 1947; Бок и Г. Б., Кристаллохимия, 2 изд., М., 1960; Макаров В. С., Строение твердых фаз с переменным числом атомов в элементарной ячейке (Твердые растворы II рода), М.—Л., 1947. С. А. Погодин.

ТВЕРДЫЕ СМАЗКИ — см. *Смазки твердые*.

ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ (в полярографии) — платиновые, золотые, серебряные, графитовые и др. электроды, применяющиеся вместо не всегда удобного в работе ртутного капельного электрода. Чаще других применяют платиновые электроды, однако они не могут полностью заменить ртутные. Рабочий интервал потенциалов ртутного электрода находится в пределах от $\sim +0,2$ в (анодное растворение ртути) до $-2,0$ в (восстановление иона водорода в нейтральной среде), а рабочий интервал потенциалов на платиновом электроде лежит в пределах $\sim$ от $+1,3$ в (выделение кислорода) до $-0,1$ или $-0,8$ в (восстановление ионов H^+ в зависимости от pH).

Предельные диффузионные токи на неподвижных твердых микроэлектродах получаются, если один из электродов в электролизере очень мал и концентрации реагирующего вещества невелика (порядка 10^{-3} M). В таком случае, независимо от конструкции электрода, на вольтамперной кривой имеется площадка, отвечающая предельному диффузионному току.

При данном потенциале на неподвижном Т. э. всегда наблюдается падение величины тока во времени, связанное с постепенным увеличением диффузионного слоя возле поверхности Т. э. После замыкания цепи при данном потенциале в первый момент времени наблюдается максимальный ток (бросковый ток), затем наступает спад его; постепенно ток достигает нек-рой постоянной величины. Вольтамперные кривые с неподвижным электродом снимают после



Изменение тока во времени при различных потенциалах стационарного микроэлектрода для $CdSO_4$ на фоне $0,1$ M KCl (t—); вольтамперные кривые $CdSO_4$ на фоне $0,1$ M KCl (E—); A — по бросковым токам; B — по установившимся токам.

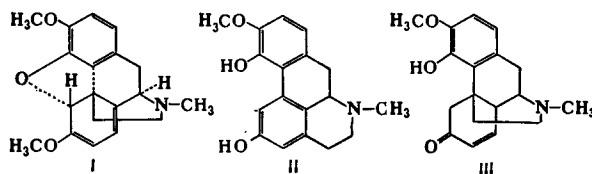
каждого изменения приложенного напряжения по бросковым токам или же по установившимся токам через 2—3 мин. после изменения потенциала. По полученным сериям кривых $i-t$ можно построить вольтамперные кривые $i-e$ (рис.). Более удобны твердые электроды, у поверхности к-рых непрерывно обновляется слой раствора (перемешиванием раствора разнообразными способами) и, следовательно, диффузионный слой остается постоянным. Предложены вращающиеся, махающиеся, вибрирующие электроды. Наибольшее распространение получили вращающиеся электроды. При скорости вращения больше 300 об/мин при заданном потенциале толщина диффузионного слоя постоянна (ок. $2 \cdot 10^{-2}$ см), а следовательно, и постоянна величина тока. Пользуясь твердым вращающимся электродом, получают воспроизводимые вольтамперные кривые, причем предельный ток пропорционален концентрации определенных ионов, а чувствительность определения примерно в 10 раз выше, чем на стационарном электроде. Чувствительность определения можно увеличить повышением темп-ры (температурный коэфф. диффузионного тока увеличивается на 4% на каждый градус).

Наиболее удобны электроды из платиновой проволоки с сечением $0,3-0,5$ мм и длиной от 4 до 10 мм.

Т. к. при электролизе на поверхности Т. э. может осаждаться определяемый металл, то электроды перед каждым опытом необходимо очищать либо электрохимич. деполяризацией (пропускать ток обратного направления), либо обрабатывая химически растворителем. Применяют Т. э. при изучении анодных процессов при полярографировании расплавов и при амперометрич. титровании.

Лит.: Виноградова Е. Н., Галлай З. А., Финогенова З. М., Методы полярографического и амперометрического анализа, 2 изд., М., 1963, с. 112—24; Делимарский Ю. К., Горюхский А. В., Электродные процессы и методы исследования в полярографии, Киев, 1960, с. 135—65; Скобеев Е. М., Кавецкий Я. С., Завод. лаб., 1952, 18, № 1, 39; Валиков В. Г., Сонгина О. А., там же, 1964, 30, № 1, 5. Е. Н. Виноградова.

ТЕБАИН $C_{19}H_{21}NO_3$ (I), мол. в. 211,125— алкалоид, содержится в опиуме в количестве 0,15—0,8% (на сухой вес) и в растениях *Paraver intermedium* (rhoeas), *P. orientale*, *P. strigosum* (rhoeas). Кристаллы; т. пл. 193° , $[\alpha]_D = -219^\circ$ (спирт) и -229° (хлороформ); растворим в спирте, эфире, бензоле и хлороформе, почти нерастворим в воде, аммиаке и едких щелочах.



Производные: пикрат, т. пл. 217° ; тартрат, т. пл. 223° ; подметилат, т. пл. 224° ; труднорастворимый салицилат может быть использован для отделения Т. от других алкалоидов опиума.

Т. легче морфина претерпевает морфольный распад при нагревании с уксусным ангидридом, образуя тебаол (3,6-диметокси-4-оксифенантрен); при гидролизе разб. серной к-той дает кодеинон. Нагревание Т. с конц. соляной к-той приводит к морфотебанину (II), аналогичному апоморфину. Т.— активный диен и вступает в реакцию диенового синтеза; при восстановлении хлористым оловом образует тебаинон (III). Т.— седативный яд, он лишен наркотич. свойств; в медицине не применяется, но служит сырьем для произ-ва текодина (сильного анальгетика).

Лит.: Преображенский Н. А., Генкин Э. И., Химия органических лекарственных веществ, М.—Л., 1953; Карпер П., Курс органической химии, пер. с нем., Л., 1960; Voit H. G., Ergebnisse der Alkaloid Chemie bis 1960, В., 1961. А. Е. Васильев.

ТЕКСТОЛИТ — см. *Слоистые пластики*.

ТЕКСТУРА — преимущественная ориентация кристаллов в одном или нескольких направлениях в полукристаллич. материалах или ориентация длинноцепочечных молекул в полимерах. Может образовываться в процессе кристаллизации, электролитич. осаждения, в результате пластич. или высокоэластич. деформации и пр. Полной Т. называют такую ориентацию элементов структуры, при к-рой они вытягиваются только в одном направлении (асбест, холодноотянутая проволока, проволока, растянутый в застеклованный полимер). Ограниченной Т. называют ориентацию с более чем одним ярко выраженным направлением расположения элементов структуры (прокат).

Т. кристаллизации возникает вследствие неравномерного развития процесса затвердевания. В связи с преимущественным отводом тепла с поверхности расплава и от стенок сосуда возникают столбчатые древовидные кристаллы, называемые дендритами. Примером Т. естественного роста может служить также древесина, Т. к-рой связана с расположением волокон, видом годовых колец и пр. Т. обработки (деформирования) металла заключается в вытягивании

зерен в одном определенном направлении в зависимости от направления действия силы и связана с искажениями решетки, что приводит к упрочнению металла. В ряде случаев Т. является полезной и желательной, т. к. вызывает повышение прочности металла в направлении Т. Кроме того, меняются и другие свойства металла, напр. магнитная проницаемость железа растет в направлении Т., что используется при изготовлении трансформаторного железа. Т. электролитич. осадков связана с кристаллографич. условиями их роста и существенно зависит от наличия примесей и плотности тока.

В полимерных материалах возникновение Т. связано с высокоэластич. деформацией, в процессе которой происходит вытягивание и ориентация молекул. При этом возможно значительное изменение физико-химич. и механич. свойств полимерного материала. Так, напр., резина, застеклованная в растянутом состоянии, обнаруживает повышение прочности и большую чувствительность к воздействию агрессивных сред (напр., озона), чем в нормальном состоянии.

Изучение Т. проводится с помощью микроструктурного и рентгеновского анализов. Образование Т. в металлах сказывается на интенсивности дебаевских линий. С помощью рентгенограмм удается найти индексы оси Т. Для изучения Т. применяют также магнитные методы, метод измерения модуля упругости и метод полюсных фигур.

Лит.: Жданов Г. С., Физика твердого тела, М., 1962; Кузнецов В. Д., Кристаллы и кристаллизация, М., 1954; Каргин В. А., Слоимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, М., 1960.

В. И. Лихтман, О. А. Троицкий.

ТЕКУЧЕСТЬ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ — способность высокомолекулярных тел к развитию необратимых деформаций при действии механич. напряжений. Для полимеров (см. *Вязкость полимеров*) обнаружены два механизма текучести: 1) перемещением отдельных частей (сегментов) гибких макромолекул (аналогично диффузионному механизму течения жидкости) и 2) перемещением макромолекул, разорванных внешними механич. силами на части (с образованием свободных макрорадикалов, способных к последующей комбинации в макромолекулы), наз. химическим течением. Текучесть второго типа может проявляться и у структурированных высокомолекулярных соединений, для которых обычный механизм текучести невозможен (см. *Механические свойства полимеров*, *Механохимия полимеров*). Эти два основных механизма Т. в с., по-видимому, не исчерпывают все возможные ее разновидности, так как открытие *структур надмолекулярных полимеров* указывает на возможность изменения таких структур при течении тела.

Наряду с развитием необратимых деформаций полимерных тел многие твердые полимеры способны развивать большие (до нескольких сот процентов) обратимые, т. наз. вынужденные высокоэластич. деформации растяжения, длительно сохраняющиеся после прекращения действия растягивающих механич. сил. Обратимость этих деформаций может быть выявлена лишь при нагревании растянутого твердого полимерного тела до темп-р, близких к области размягчения. Такая кажущаяся необратимость деформации дала повод к неправильному наименованию процесса развития вынужденной высокоэластич. деформации, как холодной текучести полимеров.

Г. Л. Слоимский.

ТЕЛЛУР (Tellurium) Те — химич. элемент VI гр. периодич. системы Менделеева, п. н. 52, ат. в. 127,60. Представлен восемью стабильными изотопами с массовыми числами 120, 122—126, 128, 130, из которых наиболее распространены Te^{128} (31,79%) и Te^{130} (34,48%). Из искусственно полученных радиоактив-

ных изотопов Т. в качестве меченых атомов используются изомеры Te^{127M} ($T_{1/2} = 105$ дня) и Te^{129M} ($T_{1/2} = 33,5$ дня). Поперечное сечение поглощения тепловых нейтронов атомом Т. 4,7 барн. Конфигурация внешней электронной оболочки атома $5s^2 5p^4$. Энергии ионизации (в эв): $\text{Te}^0 \rightarrow \text{Te}^+ \rightarrow \text{Te}^{2+} \rightarrow \text{Te}^{3+}$ соответственно равны 9,01; 18,6; 31.

Т. был открыт Ф. Мюллер фон-Рейхенштейном в 1782. Это открытие было подтверждено в 1798 М. Клапротом, последний дал элементу название «Т.» в честь Земли (от лат. tellus — Земля). Содержание Т. в земной коре $1 \cdot 10^{-6}$ вес.%. Т. образует довольно значительное количество минералов. Минералы Т. встречаются чаще, чем минералы селена, несмотря на то, что содержание последнего в земной коре больше, чем Т. Минералы Т. можно разделить на 2 группы: первичные — теллуриды металлов, и вторичные — продукты окисления теллуридов. Среди минералов Т. I группы наиболее распространены теллуриды Au, Ag и Bi: калаверит AuTe_2 , креннерит $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_2$, гессит Ag_2Te , тетрадимит $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{S}$, теллуросмугит Bi_2Te_3 . Известны также природные теллуриды свинца и ртути (алтаит PbTe и колорадоит HgTe). К вторичным Т. относятся: самородный Т., двуокись Т. — т. наз. теллурит TeO_2 , а также соли теллуристой и теллуриковой кислот — теллуриды Fe (аммонсит), Pb (данкемит), Bi (монтанит) и теллурат Fe (ферротеллуриг). Практич. значения минералы Т. не имеют. Сырьем для получения Т. являются гл. обр. анодные шламы медьэлектролитных заводов и отходы свинцово-цинкового произ-ва. Содержание Т. в шламах колеблется от 0,3 до 3%.

Физические и химические свойства. Компактный Т. серебристо-серого цвета, имеет металлич. блеск, по внешнему виду похож на сурьму, хрупок; кристаллизуется в гексагональной решетке, $a = 4,4570$ Å; $c = 5,9290$ Å; атомы Т. образуют бесконечные винтовые цепи, оси которых параллельны оси c . Полиморфные превращения Т. неизвестны. Атомный радиус 1,7 Å. Ионные радиусы: Te^{2-} 2,22 Å, Te^{4+} 0,89 Å, Te^{6+} 0,56 Å. Плотн. 6,25 (25°); т. пл. $449,8 \pm 0,1^\circ$; т. кип. $990 \pm 1^\circ$. Теплота плавления 32,8 ккал/г, теплота испарения 93,6 ккал/г в точке кипения. До 1300—1400° пары Т. двухатомны, выше 1400° наблюдается диссоциация. Испарение Т. становится заметным при 400—500°. Уд. теплоемкость 0,047 ккал/г·град (20°). Теплопроводность 0,014 ккал/см·сек·град (20°). Термич. коэфф. линейного расширения $1,68 \cdot 10^{-5}$ (20°). Т. диамагнитен, уд. магнитная восприимчивость $-0,031 \cdot 10^{-6}$ (18°). Твердость Т. по минералогич. шкале 2,3; твердость по Бринеллю 18,43 кГ/мм²; модуль нормальной упругости 4350 кГ/мм².

Т. — полупроводник. Ширина запрещенной зоны 0,34 эв. Особенностью полупроводниковых свойств Т. является двойное изменение типа проводимости в зависимости от темп-ры. Чистые образцы Т. p -типа испытывают превращение в n -тип при переходе от примесной проводимости к собственной обычно при $(-100^\circ) - (-80^\circ)$. Темп-ра этого перехода зависит от чистоты образца и имеет более низкое значение у более чистых образцов. Однако когда темп-ра достигает 230°, Т. снова становится p -полупроводником.

Наиболее характерные валентные состояния Т. — 2, +4, +6. При комнатной темп-ре Т. устойчив по отношению к воздуху и кислороду. При нагревании в кислороде сгорает синим пламенем, образуя двуокись TeO_2 . При нагревании на воздухе окисление Т. обычно не сопровождается горением. С галогенами Т. взаимодействует на холоду (с иодом в присутствии влаги). С водородом, азотом, углеродом Т. не реагирует, соответствующие соединения могут быть получены лишь косвенным путем. Химич. соеди-

нений с серой Т. не образует. В расплавленном состоянии оба элемента смешиваются во всех отношениях, в твердом состоянии очень ограниченно растворяются друг в друге. С селеном Т. образует непрерывный ряд жидких и твердых р-ров. С металлами легко соединяется при нагревании, образуя *теллуриды*. Порошкообразный Т. реагирует с водой при 100–160° с образованием TeO_2 и выделением водорода. В серуглероде нерастворим, очень медленно растворяется в соляной к-те. В азотной к-те растворяется с образованием малорастворимых двуокиси Т. или основного нитрата Т., легко растворяется в царской водке. В щелочи Т. растворяется медленно, процесс ускоряется в присутствии окислителей, напр. H_2O_2 .

В свободном виде выделено два окисла: TeO_2 и TeO_3 . Моноксид TeO существует выше 1000° в газовой фазе. Двуокись TeO_2 — белый порошок, практически не растворяется в воде, легко растворима в щелочах и соляной к-те, хуже — в HNO_3 и H_2SO_4 . Теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -76,9 \pm 1,2$ ккал/моль.

Синтетич. двуокись Т. кристаллизуется в тетрагональной системе с параметрами $a=4,805$ Å, $c=7,609$ Å; плотн. 6,02. Самородная двуокись Т. — минерал теллуриит, имеет ромбич. ячейку с параметрами $a=5,50$ Å, $b=11,75$ Å, $c=5,59$ Å; плотн. 5,87; т. пл. TeO_2 733°; т. кип. $\sim 1260^\circ$ (найденно экстраполяцией по давлению пара). Заметно испаряется только выше темп-ры плавления. При нагревании с углем или в токе водорода легко восстанавливается до свободного Т. Препаративный способ получения TeO_2 — окисление Т. азотной к-той или гидролиз солянокислого р-ра Т. Трехокись TeO_3 известна в двух модификациях: $\alpha\text{-TeO}_3$ (плотн. 5,08) и $\beta\text{-TeO}_3$ (плотн. 6,21). $\alpha\text{-TeO}_3$ окрашена в бурый цвет, легко растворима в крепкой щелочи, заметно растворима в горячей воде. $\beta\text{-TeO}_3$ серого цвета, отличается инертностью, растворима в воде и щелочи с трудом. Термически TeO_3 неустойчива, выше 400° разлагается на TeO_2 и O_2 . Трехокись Т. может быть получена только косвенным путем, при разложении теллуровой к-ты, причем способы получения модификаций различны. $\alpha\text{-TeO}_3$ получают при простом нагревании теллуровой к-ты до 300°. $\beta\text{-TeO}_3$ — нагреванием H_2TeO_6 до 300° в запаянной ампуле в присутствии H_2SO_4 .

Т. легко реагирует с галогенами. При взаимодействии Т. с хлором, бромом и иодом получают тетрагалогениды TeX_4 , соединения, скорее напоминающие соли, чем галогенангидриды. TeCl_4 — светло-желтый, т. пл. 224°, т. кип. 390°; TeBr_4 — оранжевый, т. пл. 380°, т. кип. 421°; TeI_4 — серо-черный, т. пл. 280° (в запаянной трубке), при дальнейшем нагревании разлагается. Бесцветный тетрафторид TeF_4 , т. пл. 129,6°, может быть получен косвенным путем при взаимодействии Te и TeF_6 в алуноводной трубке при 200°. Гексафторид TeF_6 — бесцветный газ, т. пл. —38°, т. кип. —39° (субл.), образуется при прохождении фтора через медную или стеклянную трубку, наполненную Т. С фтором Т. образует также жидкий Te_2F_{10} , т. пл. —34°, т. кип. 54°. Известны дигалогениды Т. — TeCl_2 и TeBr_2 , существующие в парах. Индивидуальность этих соединений в твердом состоянии окончательно не установлена, хотя указываются их темп-ры плавления и кипения (TeCl_2 , т. пл. 208°, т. кип. 328°; TeBr_2 , т. пл. 210°, т. кип. 339°). Галогениды TeX_4 образуют с соответствующими галогенидами соли типа $\text{Me}_2^1\text{TeX}_6$.

Т. непосредственно карбидов не образует и может быть расплавлен в графитовом тигле. Косвенным путем получено соединение CTe , устойчивое в растворах органич. растворителей. Известен непрочный нитрид Te_3N_4 ; фосфид теллура имеет состав Te_3P_2 . Теллуриды — H_2Te — бесцветный газ, т. пл.

—51°, т. кип. —2°; теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = 23,83 \pm 0,2$ ккал/моль. Быстро разлагается при 0°, свет и влага ускоряют разложение. H_2Te может быть получен косвенно: действием разб. кислот на теллуриды металлов или электролизом серной к-ты с теллуровым катодом. Растворимость H_2Te в воде близка к растворимости H_2S . Водный р-р H_2Te обладает свойствами кислоты. Теллуридоводородная кислота по силе близка к фосфорной. При подкислении р-ров теллуридов образуется нестойкая теллуристая кислота H_2TeO_3 , разлагающаяся на воду и TeO_2 при небольшом нагревании. Растворимость теллуристой к-ты $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л (18°). Теллуристая к-та диссоциирует слабее, чем сернистая. Соли H_2TeO_3 — теллуриды — могут иметь состав $x\text{Me}^{II}\text{O} \cdot y\text{TeO}_2$, где $x > y$ (основные теллуриды) или $x < y$ (кислые теллуриды). Теллуриды щелочных металлов хорошо растворимы в воде, соли тяжелых металлов мало растворимы.

Действием на Т. или TeO_2 сильных окислителей (HClO_4 , KMnO_4 , CrO_3 , H_2O_2) и последующей обработкой раствора крепкой HNO_3 может быть получена теллуристая кислота H_2TeO_6 — устойчивые на воздухе бесцветные кристаллы. Существуют две их модификации — моноклинная (плотн. 3,07) и кубическая (плотн. 3,17); обычно они выделяются вместе. При нагревании выше 160° H_2TeO_6 переходит в порошок состава H_2TeO_4 , при дальнейшем нагреве дегидратируется до TeO_3 . H_2TeO_6 хорошо растворима в воде (25,3 вес. % при 20°), в водном р-ре проявляет свойства слабой к-ты. Известны соли теллуровой к-ты — теллулаты, с полным замещением водорода (Ag_6TeO_6 , Hg_3TeO_6) или с частичными замещениями ($\text{Na}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Теллулаты калия хорошо растворимы, большинство же теллуратов мало растворимо в воде. При нагревании до плавления в запаянной ампуле теллуровая к-та превращается в аллотеллуровую к-ту — сиропообразную массу, показывающую в водном р-ре явно кислую реакцию. В водном р-ре аллотеллуровая к-та (H_2TeO_4)_x неустойчива и переходит в теллуровую. Теллуровая к-та может образовывать с вольфрамовым и молибденовым ангидридами гетерополикислоты: теллуrowольфрамовую и теллуromoлибденовую. При взаимодействии Т. с серным ангидридом образуется TeSO_3 — неустойчивое вещество, разлагающееся выше 90°. При растворении Т. в 45–50%-ной азотной к-те образуется хорошо кристаллизующийся основной нитрат Т. валового состава $4\text{TeO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При нагревании основной нитрат разлагается с образованием TeO_2 .

Т. образует органич. производные: теллуромеркаптаны RTeH , диалкдителлуриды R_2Te — легкокипящие жидкости с отвратительным запахом.

Аналитическое определение. Качественное определение Т. основано на восстановлении солянокислого р-ра Т. сернистым газом, гидразином, гидросиламином и т. п. В результате реакции выделяется характерный черный осадок Т. Количественное определение Т. также основано на выделении осадка металлич. Т. из солянокислого р-ра. В отличие от селена, к-рый может быть восстановлен до элементарного состояния в солянокислом р-ре с любой концентрацией HCl , Т. восстанавливается количественно лишь из р-ров, содержащих менее 28% HCl . Поэтому при разделении селена и Т. проводят восстановление из конц. солянокислых р-ров, осаждают и отделяют селен. Полученный т. обр. свободный от селена р-р разбавляют водой, чтобы понизить концентрацию HCl , и далее восстанавливают Т. до элементарного состояния. Объемные методы сводятся к окислению 4-валентного Т. KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KJO_4 и обратному титрованию избытка окислителя. Ана-

литич. определение Te^{6+} основано на реакции: $\text{Te}^{6+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Te}^{4+} + \text{Cl}_2$. Количество выделившегося хлора определяется тем или иным путем. Колориметрич. методы определения Т. аналогичны методам определения селена.

Получение. Т. получают гл. обр. из медеэлектролитных шламов. После извлечения селена из шламов по методу сульфатизации (разварка с конц. H_2SO_4) шлам направляют на выщелачивание водой и едким натром. Т. переходит как в водный, так и в щелочной р-р и выделяется из первого в виде элементарного Т. цементацией (восстановлением) медью, а из второго — в виде TeO_2 при нейтрализации раствора. При переработке медеэлектролитного шлама спеканием с содой или окислительным обжигом основная часть Т. остается в шламе, поступающем далее в плавку на золото-серебряный сплав. К шламу вновь добавляют соду и при плавке Т. переходит в содовые шлаки, к-рые растворяют в воде. Из водного р-ра Т. осаждают либо в виде двуокиси путем нейтрализации р-ра, либо в виде черногого Т., пропуская SO_2 через подкисленный р-р. В том случае, если из р-ра была осаждена TeO_2 , ее растворяют в щелочи и выделяют Т. электролизом. Электроды изготовляют из нержавеющей стали. Другой, менее распространенный вариант — восстановление Т. из TeO_2 прокаливанием ее с углем. Для получения чистого Т. (для полупроводников) технич. Т. окисляют азотной к-той до двуокиси. Далее, как и при получении технич. Т., двуокись может быть растворена в кислоте или щелочи, а из полученного р-ра чистый Т. выделен восстановлением или электролизом. Заключительной операцией является переплавка, вакуумная дистилляция или зонная плавка химически очищенного Т. В ряде случаев допустима очистка технич. Т. без предварительной химич. очистки.

Применение. Т. используют более ограниченно, чем селен. Одно из основных применений Т. — синтез теллуридов и их сплавов для полупроводниковой техники. В металлургии Т. служит легирующей добавкой, гл. обр. к свинцу, для улучшения механич. свойств последнего. Т. применяют при вулканизации резины, а также (как краситель) в стекольной и керамич. пром-сти. Соединения Na_2TeO_3 и K_2TeO_3 используют как красители в микробиологии, а также для диагностики дифтерии.

Лит.: G. Melin, 8 Aufl., Syst.-Num. 11, Tellur. B., 1955; Mellor, v. 11, L.—N. Y.—Toronto, 1948; то же, v. 11, 1954; Kirk, v. 13, N. Y., 1954, p. 666—76. См. также лит. при ст. Селен.

А. С. Пашикин.

ТЕЛЛУРИДЫ — соединения теллура с электроположительными элементами, гл. обр. с металлами. Т. являются аналогами сульфидов и селенидов и близки к ним по строению и свойствам. Получаются Т. непосредственным сплавлением компонентов в инертной среде, действием H_2Te на металлы или их окислы при высокой темп-ре, действием на металлы паров Те, осаждением Т. из р-ров солей при пропускании H_2Te . Щелочные металлы образуют с теллуром нормальные Т. состава Me_2Te , являющиеся солями теллуридовородной к-ты H_2Te , а также полителлуриды. Нормальные Т. натрия Na_2Te (т. пл. 935°), калия K_2Te и др. щелочных металлов имеют кубич. решетку типа CaF_2 и в чистом состоянии представляют собой гигроскопичные белые вещества. В присутствии кислорода нормальные Т. разлагаются с выделением элементарного Те. Они растворимы в воде, причем водные р-ры могут существовать только в отсутствии кислорода, а в его присутствии образуются полителлуриды, придающие растворам красноватую окраску. Известны полителлуриды Na_3Te_2 (т. пл. 348°), Na_3Te (т. пл. 435°) и др.

Т. щелочноземельных металлов бесцветны, имеют состав MeTe и кристаллизуются в кубич. решетке

типа NaCl , кроме BeTe , имеющего кубич. структуру ZnS (сфалерита), и MgTe со структурой ZnS (вюртцита). Такой же состав имеют Т. металлов подгруппы цинка — ZnTe (бесцветный), CdTe (черный), HgTe (черный), обладающие полупроводниковыми свойствами и имеющие следующие основные физич. характеристики:

Теллурид	Структура	Плотн., г/см ³	Т. пл., °C	Теплота образования, $-\Delta H^\circ_{298}$, ккал/моль	Ширина запрещенной зоны, эв
ZnTe	кубич. (сфалерит)	6,34	1239	30	2,15
CdTe		6,20	1045	24,3	1,41
HgTe		8,17	670	2—3	0,08

Т. металлов I и II групп периодич. системы элементов иногда встречаются в природе в форме минералов: хессита AgTe , колорадоита HgTe , сильванита AgAuTe_4 и др. смешанных Т. золота — серебра.

Т. переходных металлов IV—VIII групп периодич. системы, а также лантанидов и актинидов имеют составы, аналогичные составам сульфидов и селенидов — Me_2Te , MeTe , Me_3Te_4 , Me_5Te_4 , Me_3Te_5 , Me_2Te_3 , Me_2Te_4 (или MeTe_5), MeTe_3 ; кроме того, известны оксителлуриды $\text{Me}_2\text{O}_2\text{Te}$ (для лантанидов) и MeOTe (для актинидов). Т. переходных металлов, особенно богатые теллуром, имеют области гомогенности, т. е. являются соединениями переменного состава. Т. указанных групп представляют собой относительно тугоплавкие соединения с темп-рами плавления, достигающими для нек-рых из них до 2000° (Т. лантана, эрбия, иттербия, титана, циркония). С повышением относительного содержания Те в Т. их свойства изменяются от металлич. до полупроводниковых, так что высшие по содержанию Те соединения являются полупроводниками. Уд. электросопротивление Т. ниже, чем для аналогичных сульфидов и селенидов. В термич. и химич. отношении стойкость Т. понижается с повышением в них содержания Те. Во влажном воздухе Т. постепенно разлагаются, при нагревании на воздухе или в кислороде окисляются с образованием окислов металлов и TeO_3 . Высшие Т. при нагревании диссоциируют, причем для нек-рых из них, напр. WTe_2 , диссоциация приводит к образованию порошка металла. В воде практически нерастворимы, в минеральных к-тах разлагаются.

Т. «полуметаллов» (Sb , Bi , Pb , Sn , Ga , In , Tl) и неметаллов (Si , P) имеют неметаллич. характер, обусловленный преим. ковалентными связями между атомами в кристаллич. решетке; практически все они являются полупроводниками, темп-ры плавления большинства из них лежат в пределах 700 — 1000° (PbTe 917° , SnTe 790° , GaTe 835° , Ga_2Te_3 790°). Эти Т. почти нерастворимы в воде, однако разлагаются влагой воздуха с выделением H_2Te ; легко растворяются в минеральных к-тах.

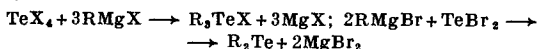
Основная перспективная область применения Т. — использование их полупроводниковых свойств и высокой чувствительности к различным излучениям (электромагнитному, инфракрасному, рентгеновскому и гамма-лучам, действию α - и β -частиц). Т. применяют при изготовлении фотосопротивлений, фоточувствительных слоев в телевизионных трубках, в дозиметрах, счетчиках, приборах для измерения напряженности магнитного поля, в приемниках инфракрасного излучения. Т. свинца PbTe и смешанное соединение GeBiTe служат термоэлектрич. материалами для термогенераторов, работающих при темп-рах до 500° , а твердый раствор PbTe и SnTe — для термогенераторов, работающих до 1100° и имеющих при этом кпд ок. 10% .

Лит. см. при ст. Селениды.

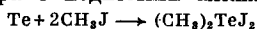
Г. В. Самсонов.

ТЕЛЛУРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ — по способам получения и свойствам подобны селенорганическим соединениям, но менее изучены; известны те же основные типы Т. с. и названия их аналогичны. Напр., дифенилтеллурид $(C_6H_5)_2Te$, треххлористый метилтеллур CH_3TeCl_3 , метантеллуриновая кислота CH_3TeOOH , диалкилтеллурион Alk_2TeO_2 и т. д.

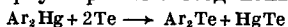
Получение: 1) с помощью магниорганич. соединений:



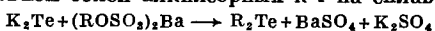
2) теллурированием ароматич. соединений четыреххлористым теллуридом; реакция аналогична селенированию; 3) простейшие Т. с. типа диалкилтеллуридида могут быть получены нагреванием порошкообразного теллура с иодистыми алкилами:



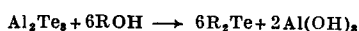
4) с помощью ртутиорганич. соединений:



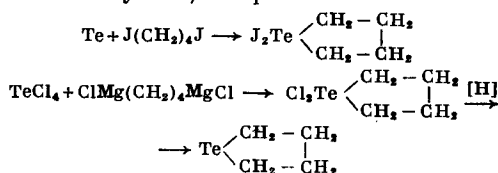
5) действием солей алкилсерных к-т на сплав К—Те:



6) нагреванием теллурида алюминия со спиртами при 250—300°:



Соединения с теллуридом в цикле могут быть получены несколькими путями, напр.:



Отличия свойств селенорганич. соединений от свойств теллуторганич. соединений состоят гл. обр. в том, что связь С—Те менее прочна, напротив, легко образуются связи типа Те—О—Те. Теллуриновые к-ты и теллуриды относительно малостабильны (первые легко восстанавливаются, последние — окисляются). Из соединений типа R_4Te описан только тетрафенилтеллур.

Лит.: K r a u s e E., G r o s s e A., Die Chemie der metallorganischen Verbindungen, B., 1937; G o d d a r d A. E., Organometallic compounds, pt 6, L., 1937 (A text-book of inorganic chemistry, v. 11, p. 167—260). Н. А. Несмеянов.

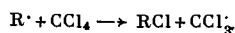
ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ — цепная реакция непредельных соединений (мономеров) с веществом — переносчиком цепи реакции (телогеном). В результате Т. образуется смесь продуктов различного молекулярного веса (теломеров), молекулы к-рых построены из молекул мономеров и концевых групп, представляющих собой фрагменты телогена.

В общем виде Т. может быть представлена схемой:



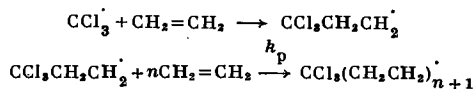
Т. можно инициировать излучением, радикалами, ионами. В зависимости от способа инициирования различают ионную и радикальную Т. Наиболее изучена радикальная Т.

Механизм радикальной Т. может быть рассмотрен на примере Т. этилена с четыреххлористым углеродом. Инициатор, распадаясь, дает радикалы $R^\cdot$, к-рые реагируют с молекулой четыреххлористого углерода с образованием трихлорметильного радикала:

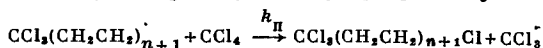


Радикал $CCl_3^\cdot$ начинает цепь реакции, присоединяясь к молекуле этилена и давая новый радикал. Последний, в свою очередь, способен присоединить одну

или несколько молекул этилена с образованием более длинных радикалов:



Образующиеся по этим реакциям радикалы могут реагировать с CCl_4 , тем самым прекращая рост данной цепи, но генерируя новые трихлорметильные радикалы, к-рые, в свою очередь, вступают в реакцию с этиленом, и т. д.;



Обрыв цепи может произойти в результате рекомбинации или диспропорционирования радикалов (см. Полимеризация).

Кинетика Т. достаточно сложна. Однако сравнительно легко экспериментально определить т. наз. константы передачи, равные отношению констант скорости передачи цепи к константе скорости роста радикала: $C = k_p/k_r$. Экспериментально установлено, что величина C зависит от длины радикала; как правило, C растет с увеличением числа мономерных единиц, входящих в состав радикала, до 3—4, а далее остается постоянной. Для определения констант передачи необходимо в тщательно контролируемой реакции определить выход всех образовавшихся теломеров. Знание констант передачи позволяет предвычислить состав теломерной смеси, к-рая может образоваться в заданных условиях.

Для инициирования радикальной Т. применяют перекиси ацилов и алкилов, азосоединения жирного ряда, металлоорганич. соединения, ультрафиолетовый свет. В последнее время используют также окислительно-восстановительные системы, карбонилы металлов, γ -излучение, термическое инициирование. В присутствии перекисей и азосоединений реакцию ведут при 50—130°, в присутствии металлоорганич. соединений — при 130—300°. Применение окислительно-восстановительных систем и излучения позволяет снизить темп-ру реакции.

Скорость Т., как правило, определяется скоростью распада инициатора при данной темп-ре. Увеличение давления несколько увеличивает выход высших теломеров. Но решающее влияние на состав продуктов реакции оказывает молярное соотношение телогена и мономера, взятых в реакцию. Большая концентрация мономера благоприятствует образованию высших теломеров.

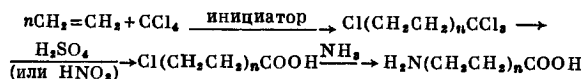
В качестве мономеров при Т. можно использовать различные непредельные соединения. В общем случае непредельные соединения, способные полимеризоваться под действием радикальных инициаторов, вступают и в реакции гомолитич. Т. Неполимеризующиеся непредельные соединения (тетрахлорэтилен, трихлорэтилен) могут играть роль телогена. Из олефиновых углеводородов наиболее легко теломеризуются α -олефины. Имеются сведения о Т. диеновых углеводородов с галогенопроизводными метана и этана. Очень легко вступают в Т. различные фторолефины (тетрафторэтилен, трифторхлорэтилен и др.). Соединения ацетиленового ряда реагируют труднее, чем соответствующие олефины. Из непредельных соединений, содержащих функциональные группы, используются эфиры акриловой к-ты, сложные виниловые эфиры, эфиры фумаровой и малеиновой к-т.

При Т. в молекуле телогена могут разрываться следующие связи: 1) элемент — галоген (четыреххлористый углерод, хлорциан, хлористый водород, хлористый сульфурил, бромтрихлорметан и многие др.);

2) элемент — водород (хлороформ, карбоновые кислоты, их эфиры и ангидриды, альдегиды, первичные и вторичные спирты, меркаптаны, гидриды кремния, бисульфаты натрия и др.); 3) элемент — элемент (дициан, дисульфиды, хлористый иод и др.).

Образующаяся при Т. смесь теломергомологов (см. *Полимергомологи*) применяется без изменения или после нек-рой химич. переработки либо же разделяется на индивидуальные вещества. С помощью Т., исходя из доступного сырья, напр. этилена и других низших олефинов, галогеноолефинов, соляной к-ты, хлорциана и др., можно получать непосредственно или после химич. переработки необходимые для практики разнообразные моно-, ди- и полифункциональные соединения (высшие спирты, амины, карбоновые и дикарбоновые к-ты, аминокислоты, оксикислоты и др.), к-рые используются для получения полимеров, синтетич. восков, смазок, моющих средств, лаков, растворителей, диэлектриков, пластификаторов, теплоносителей, душистых веществ.

Т. этилена с четыреххлористым углеродом осуществлена в СССР в опытном масштабе. На базе этой реакции разработано, напр., получение ω -хлор-, ω -амино-, ω -окси- и других ω -замещенных карбоновых к-т и ω -бифункциональных производных по схеме:



Этим путем получены такие сравнительно труднодоступные соединения, как ω -аминоэтановая ($n=3$), ω -аминопеларгоновая ($n=4$), ω -аминоундекановая ($n=5$), ω -оксипентадекановая к-ты, являющиеся исходными соединениями для получения полиамидных волокон энант, пеларгон и ундекан и душистых веществ.

Лит.: Фрейдлина Р. Х., Васильева Е. И., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 1, 2; Фрейдлина Р. Х., Карапетян Ш. А., Теломеризация и новые синтетические материалы, М., 1959; Уоллинг Ч., Свободные радикалы в растворе, пер. с англ., М., 1960.

Р. Х. Фрейдлина, Е. И. Васильева.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ШКАЛЫ — системы количественного выражения темп-ры тел. Было предложено много разных Т. ш., основанных на измерении тех или иных свойств тел и использовании различных веществ в качестве термометрич. тела. У. Томсон (Кельвин) впервые показал (1848) возможность создания Т. ш., не зависящей от вида вещества и основанной на использовании кпд цикла Карно как величины, к-рая является функцией только темп-ры. В соответствии с решениями X и XI Генеральных конференций по мерам и весам (1954 и 1960) в настоящее время применяют две Т. ш. (термодинамическая Т. ш. и международная практическая Т. ш.), тесно связанные между собой (ГОСТ 8550—61). Основной является термодинамич. Т. ш. Эта шкала базируется на одной реперной точке, в качестве к-рой принимается тройная точка воды, причем ей приписывается темп-ра 273,16° К (точно). Величина градуса такой шкалы равна 1/273,16 интервала между абс. нулем и тройной точкой. Темп-ра по этой шкале при отсчете от абс. нуля наз. *абсолютной температурой*, выражается в °К (градус Кельвина) и обозначается *T*. Темп-ра плавления льда при нормальном атмосферном давлении, отвечающая равновесию его с водой, насыщенным воздухом при этом давлении, принимается равно 273,15° К. При отсчете от темп-ры плавления льда темп-ра в термодинамич. шкале выражается в °С (градус Цельсия) и обозначается *t*, причем $t^\circ\text{C} = T^\circ\text{K} - 273,15$

Вследствие значительных экспериментальных трудностей, с к-рыми связаны измерения темп-ры по

термодинамич. Т. ш., применяют в качестве вспомогательной международную практич. Т. ш., к-рая определяется рядом реперных точек, расположенных в разных областях темп-ры. Основными (первичными) реперными точками приняты следующие точки фазовых переходов:

	<i>t</i> , °C
Точка кипения кислорода	—182,97
Тройная точка воды	0,01
Точка кипения воды	100
Точка кипения серы	444,6
Точка затвердевания серебра	960,8
Точка затвердевания золота	1063

Указанные значения относятся к равновесию между фазами при нормальном давлении (101325 н/м²), кроме тройной точки воды. Вместо точки кипения серы рекомендуется также точка затвердевания цинка (419,505° С). Ряд точек фазовых переходов других веществ используется в качестве вторичных (вспомогательных) реперных точек. Темп-ра и по этой шкале может быть выражена как в °С, так и в °К с тем же соотношением между ними, как и в термодинамич. Т. ш. Так как численные значения темп-ры по обеим шкалам в пределах обычной точности измерений совпадают, то обозначения применяемой шкалы указывают лишь в тех случаях, когда это существенно. В экспериментальных работах все определения темп-ры производят обычно, пользуясь практич. шкалой.

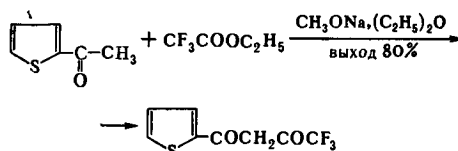
В таблице приведены формулы практич. пересчета в градусы Цельсия темп-ры, выраженной другими способами. В градусах Фаренгейта темп-ра отсчитывается от темп-ры —32° С и величина градуса составляет $\frac{5}{9}$ градуса Цельсия. В градусах Ранкина темп-ра отсчитывается от абс. нуля, а величина градуса одинакова с градусом Фаренгейта. Оба эти способа выражения температуры применяют в английской системе мер.

Лит.: Попов М. М., Термометрия и калориметрия, 2 изд., М., 1954; Кричевский И. Р., Понятия и основы термодинамики, М., 1962; Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф., Термохимия, ч. 1, М., 1964; Бурдун Г. Д., Единичные физических величин, 3 изд., М., 1963; Температура и ее измерение. Сборник, пер. с англ., М., 1960; Echelle internationale pratique de temperature de 1948 (Edition amendee de 1960); Conference generale des poids et mesures. XI, Paris, 1960. Comptes rendus, P., 1961; Temperature, its measurement and control in science and industry, v. 1—3, N. Y., 1941—62.

α -ТЕНОИЛТРИФТОРАЦЕТОН

[1-(α -тиенил)-4,4,4-трифторбутандион-1,3], мол. в. 222,14 — бесцветные кристаллы; т. пл. 42,5—43,2°. Т. растворим в обычных органич. растворителях. При встряхивании бензольного р-ра с водой часть Т. (11%) превращается в гидрат. Измерение констант кето-енольного равновесия Т. в различных растворителях показало большее содержание и кислотность енольной формы по сравнению с нефторированным аналогом.

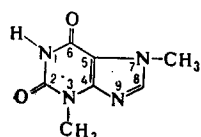
Основной способ получения Т. — конденсация α -ацетилтиофена с этиловым эфиром трифторуксусной к-ты (см. *Клайзена конденсация*):



Т. широко используют как хелатный экстрагент для разделения и очистки металлов. Внутрикмплексные соединения хелатного типа с металлами легко образуются в нейтральных и кислых р-рах; эти комплексы трудно растворимы и сублимируются в высоком вакууме. С помощью Т. удалось успешно разделить Zr и Hf. Т. используют также для экстракции и спектрофотометрич. определения ионов Cu, Fe, U, Ce, Cr, Pu, Er, Pa, Cd, Am, Np, Co и др. металлов. Плутоний можно отделить от больших количеств урана, экстрагируя его смесью Т. и трибутилфосфата.

Лит.: Фтор и его соединения. [Сб. статей], пер. с англ., под ред. И. Л. Кнунича и Я. М. Варшавского, т. 2, М., 1956, с. 346; A n i l K., S a n t o s h K. M., Analyst. chim. acta, 1962, 27, № 2, 153. Н. П. Гамбарян.

ТЕОБРОМИН (3,7-диметилксантин) $C_7H_8N_4O_2$, мол. вес 180,125 — алкалоид, выделенный из шелухи плодов какао (Theobroma cacao L.), где его содержится



1,5—2%; найден также в чае (Thea sinensis). Т. — белые кристаллы горького вкуса; т. пл. 351° (в запаянном капилляре); т. возг. 290°. Плохо растворим в кипящей воде (1 : 148,5), еще хуже — в холодной (1 : 700), в органич. раство-

рителях нерастворим. Т. амфотерен и легко растворяется в разб. к-тах и щелочах (за счет водорода при N₍₁₎). Водные р-ры Т. нейтральны. Т. по строению и свойствам близок к кофеину. Получают его из растительного сырья, но гл. обр. синтетически. Разработаны многочисленные промышленные схемы синтеза Т., в частности из мочевого к-ты (оксиметилирование, метилирование, замена ОН-группы хлором и восстановление), 8-метилксантина (метилирование и последующие хлорирование, деметилирование), а также из циануксусной к-ты и метилмочевины. Т. широко применяют в медицине как диуретик; он также стимулирует сердечную деятельность, расширяет коронарные сосуды и мускулатуру бронхов. Двойная соль теобромин-натрия и салицилата натрия (диуретин) — также сильный диуретик, легко растворима в воде (1 : 1).

Лит.: Преображенский Н. А., Генкин Э. И., Химия органических лекарственных веществ, М.—Л., 1953; М а ш к о в с к и й М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960; М а й о ф и с Л. С., Технология химико-фармацевтических препаратов, Л., 1958. А. Е. Васильев.

ТЕОФИЛЛИН $C_7H_8N_4O_2$, мол. в. 180,17 — алкалоид, выделенный из чая (Thea sinensis), сем. чайных (Theaceae), где содержится вместе с кофеином. Т. — белые кристаллы горького вкуса; т. пл. 268—272°; трудно растворим в холодной воде (1 : 180), легче — в горячей (1:85) и горячем спирте. Т. амфотерен и легко растворим в кислотах и щелочах за счет подвижного атома водорода у N₍₇₎. Т. изомерен теобромину и близок к нему по свойствам; получают Т. синтетически из 8-метилкофеина (хлорирование до «тетрахлорида» и гидролиз последнего, сопровождающийся удалением двух метильных групп) либо из сим-диметилмочевины и циануксусного эфира.

По фармакологич. действию Т. близок к теобромину, но более сильный диуретик и сильнее возбуждает центральную нервную систему; применяется как диуретик, а также как сосудорасширяющее средство при коронарной недостаточности. Препараты, содержащие Т., теобромин и др. вещества [теофедрин и антастман], применяют при бронхиальной астме. Эуфиллин — легко растворимая в воде (1 : 5) двойная соль Т. и этилендиамина, обладает тем же действием, что и Т., но значительно сильнее.

Лит. см. при ст. Теобромин. А. В. Васильев.
ТЕПЛОВАЯ ТЕОРЕМА — см. Третий закон термодинамики.

ТЕПЛОВЫЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ — сумма теплоты, поглощаемой системой в ходе реакции, и всей работы, выполненной окружающей средой над данной системой, кроме работы внешнего давления. Это определение относится к термодинамич. системе знаков, т. е. к условию, когда положительной считается теплота, поглощаемая системой, обычно принимаемому в настоящее время. До недавнего времени в химии широко использовалась противоположная система знаков. Химич. реакции могут сопровождаться выделением или поглощением энергии в различных формах — в форме теплоты, электрич. энергии или света, механич. работы и др. При этом не только разные реакции различаются в этом отношении, но и для одной и той же реакции соотношение между количествами энергии, выделяемой (или поглощаемой) в той или другой форме, могут быть неодинаковыми в зависимости от условий проведения реакции.

Для возможности сопоставления общего энергетич. эффекта разных реакций и зависимости его от темп-ры и других факторов принято пользоваться алгебраич. суммой всех форм выделяемой или поглощаемой энергии при выражении их в тепловых эквивалентах. Т. э. р. и отвечает этой задаче. При указанном определении Т. э. р. для процессов, происходящих при постоянных T и V , равен изменению внутренней энергии системы при реакции ΔU , а для процессов, происходящих при постоянных T и p , — изменению энтальпии ΔH . Т. э. р. выражается обычно в ккал или кдж и относится к числу молей веществ, соответствующему ур-нию реакции. Для нек-рых категорий Т. э. р. условно приняты сокращенные термины — *теплота образования*, *теплота сгорания*, *теплота нейтрализации* и др.; то же относится и к тепловым эффектам фазовых переходов — теплота плавления, теплота испарения и др. Все эти величины обычно относятся к одному молу вещества или к одному грамму (или кг) его.

Основным первичным источником получения данных о значениях Т. э. р. служат калориметрич. определения (см. Калориметрия). Другой путь основан на использовании экспериментальных данных о равновесии при разных темп-рах и расчете отсюда Т. э. р. по уравнению изобары или изохоры (см. Изобары реакции уравнение, Изохоры реакции уравнение); аналогично используются данные об электродвижущих силах гальванич. цепей при разных темп-рах. В последнее время открылась возможность подобного же использования масс-спектрометрич. определений. Большое практическое значение имеет возможность определения Т. э. р. расчетным путем по данным о *теплотах образования* для всех веществ, участвующих в реакции, или о *теплотах сгорания* их, т. к. фонд справочных данных о значениях этих величин для разных веществ в настоящее время уже весьма обширен. При недостатке подобных данных применяются приближенные методы их определения на основе закономерных связей между значениями этих величин и химич. составом веществ. В. А. Киреев.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ — отношение количества теплоты, сообщенной системе, к изменению ее темп-ры. При этом подразумевается, что изменение состояния системы не сопровождается ни химич. реакциями, ни фазовыми превращениями. Значение Т. зависит от природы системы и ее агрегатного состояния, от количества вещества, темп-рного интервала и условий протекания процесса. Т. индивидуальных веществ зависит от темп-ры и давления, Т. растворов — от темп-ры, давления и концентрации.

Т., отвечающая конечному изменению темп-ры, наз. с р е д н е й Т. (C_{cp}); Т., соответствующая бесконечно малому изменению темп-ры, наз. и с т и н н о й (C). Связь между средней и истинной Т. выра-

жается ур-нием

$$C_{\text{ср.}} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad (4)$$

где T_1 и T_2 — темп-ры системы до и после ее нагревания. В зависимости от того, к какому количеству вещества относится T , различают удельную (на единицу веса, напр. на 1 г), атомную (на 1 атом) и молярную (на 1 моль) T .

T при различных процессах изменения состояния вещества может принимать значения от $+\infty$ (изотермич. подвод тепла) до $-\infty$ (изотермич. отвод тепла). В адиабатном процессе T равна нулю. Чаще всего приходится производить нагревание (охлаждение) при постоянном объеме v или при постоянном давлении p . T при $v = \text{const}$ наз. изохорной; она равна частной производной от внутренней энергии системы U по темп-ре (2); T при $p = \text{const}$ наз. изобарной; она равна частной производной от энтальпии системы H по темп-ре (3):

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (2)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (3)$$

Для любого тела $C_p > C_v$, т. к. если при изохорном нагревании вся подводимая к телу теплота расходуется только на увеличение его внутренней энергии (повышение темп-ры), то при изобарном нагревании лишь часть теплоты идет на увеличение внутренней энергии тела, другая же часть расходуется на работу расширения. Для разреженных газов теоретически — для идеальных газов

$$C_p - C_v = R \quad (4)$$

где R — универсальная газовая постоянная. Для жидких и твердых тел разность $C_p - C_v$ сравнительно невелика. T политропного процесса выражается ур-нием:

$$C_n = \frac{nC_v - C_p}{n-1} \quad (5)$$

где n — показатель политропы (строго говоря, это ур-ние справедливо лишь для идеального газа); в частности, $C_{n=0} = C_p$ и $C_{n=\infty} = C_v$.

Если нагревание вещества в данном агрегатном состоянии осуществляется в равновесных условиях, то этому процессу отвечает равновесная T . $C_{\text{нас.}}$, иначе наз. T на пограничной кривой (таковы, в частности, T сухого насыщения пара, T кипящей жидкости, T плавящегося кристаллич. тела и т. д.). Так, под T сухого насыщенного пара $C_{\text{нас.}}^{\Gamma}$ подразумевается количество теплоты, затрачиваемое на нагревание данного количества сухого насыщенного пара при условии, что в процессе нагревания темп-ра и давление меняются т. обр., что пар остается насыщенным. В отличие от C_v и C_p , величина $C_{\text{нас.}}^{\Gamma}$ для многих веществ отрицательна (равновесное нагревание пара связано с отводом теплоты). В критич. области величина $C_{\text{нас.}}^{\Gamma}$ становится отрицательной для всех веществ, т. к. в критич. точке $C_{\text{нас.}}^{\Gamma} = -\infty$.

Для вычисления T рассматриваемого вещества надо знать значение C_v (или C_p) и ур-ние состояния вещества.

T связана с термодинамич. функциями, в частности с энтропией S . Эта связь выражается ур-нием

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x \quad (6)$$

справедливым для любого процесса при $x = \text{const}$ (при постоянном объеме, при постоянном давлении, при постоянной намагниченности и т. д.).

На величину T влияет природа (химич. состав) вещества. Так, газы со сходным строением молекул имеют близкие значения T (примером могут служить CO и N_2). С усложнением строения молекулы T , как правило, возрастает; так, T паров углеводородов увеличивается с их мол. весом. Повышение темп-ры обычно вызывает возрастание T . Изменение T с темп-рой нельзя определить через другие свойства на основании законов термодинамики. Его изучают опытным путем (в частности, калориметрич. методами); пользуются и результатами измерения изменения энтальпии с последующим применением ур-ния (3). Темп-рную зависимость T обычно выражают эмпирич. ур-ниями, в к-рых T представляют степенными рядами; примерами таких интерполяционных ур-ний служат:

$$C = a + bT + cT^2 \quad (7)$$

и

$$C = a' + b'T + \frac{c'}{T^2} \quad (8)$$

Значения коэфф. этих ур-ний определяются из экспериментальных данных. Влияние темп-ры на T жидкости меньше, чем на T газов. T твердых веществ при низких темп-рах резко уменьшается и становится равной нулю при приближении к абс. нулю темп-р. Теория темп-рной зависимости T основывается на методах статистич. физики. Наиболее точные значения T могут быть найдены с помощью квантовой теории и на основании спектральных исследований; T газов вычисляется на основании моментов инерции, собственных частот колебаний и других молекулярных постоянных.

T многоатомных газов, находящихся под небольшими давлениями, практически зависит только от темп-ры (у одноатомных идеальных газов она постоянна). T сжатых (реальных) газов меняется и с темп-рой, и с давлением, причем с повышением темп-ры эффект воздействия давления уменьшается. Влияние давления велико лишь вблизи кривой насыщения, в сверхкритич. области и особенно в критич. области, т. к. в критич. точке значение C_v проходит через максимум, а $C_p = \infty$. Влиянием давления на T твердых тел можно пренебречь. T жидкостей и растворов с давлением меняется незначительно; только вблизи кривой насыщения и более всего в критич. области влияние давления становится существенным.

T данного количества p -ра выражается ур-нием

$$C = n_1 \bar{C}_1 + n_2 \bar{C}_2 + \dots \quad (9)$$

где $n_1, n_2, \dots$ — число молей компонентов, $\bar{C}_1, \bar{C}_2, \dots$ — их парциальные молярные T . Теплоемкости газовых смесей при низких давлениях можно считать величиной аддитивной (по молярным теплоемкостям компонентов).

Для оценки значений T можно воспользоваться различными приближенными закономерностями. T твердых веществ может быть определена с помощью правил аддитивности Дюлонга — Пти и Неймана — Коппа. Для большинства жидкостей можно считать, что их уд. T лежит в пределах от 0,4 до 0,6 кал/г·град (T жидкостей больше T газов при той же темп-ре). T насыщенного пара (при сравнительно небольших давлениях) можно принять равной $2/3$ от T жидкости, а T веществ в твердом агрегатном состоянии (при не очень низких темп-рах) считать примерно в 2 раза больше T того же вещества в газообразном состоянии.

Располагая знанием T вещества, можно вычислить не только расход тепла на его нагревание; знание темп-рной зависимости T необходимо для расчета энтропии, определения влияния темп-ры на тепловой эффект реакции, расчета химич. равновесия и т. д. Изучение T важно и для выяснения структуры вещества; так, определение точных значений C ,

жидкости способствует выявлению характера движения молекул в ней.

Лит.: Partington J. R., An advanced treatise on physical chemistry, v. 1—3, L., 1949—1952; Мелвин Хьюз Э. А., Физическая химия, пер. с англ., кн. 1—2, М., 1962; Харпед Г., Оуэн Б., Физическая химия растворов электролитов, пер. с англ., М., 1952; Эпштейн П. С., Курс термодинамики, пер. с англ., М.—Л., 1948; Карапетянц М. Х., Химическая термодинамика, 2 изд., М.—Л., 1953.

ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ — материалы, служащие для защиты оборудования и линий коммуникаций от теплообмена с окружающей средой. Основной особенностью Т. м. является их малая теплопроводность, обусловленная высокопористой структурой и малым объемным весом. Т. м. должны обладать достаточной механич. прочностью, термостойкостью и быть удобными для монтажа изоляционных конструкций, ограждающих теплоотдающие или воспринимające тепло поверхности.

Различают две группы Т. м.: на минеральном сырье и на органич. сырье. Первая группа материалов предпочтительна для применения в области высоких темп-р, характерных для химич. пром-сти. Материалы органич. происхождения применяются преим. в области низких темп-р (именуемой в технике холо-

Таблица 1. Материалы для высокотемпературной изоляции

Наименование материалов	Объемный вес, кг/м³	Кoeff. теплопроводности при средней темп-ре 50°, ккал м·час·град	Предельная темп-ра, °С
Асбесто-цементные . . .	300—500	0,075—0,085	450
Асбесто-магнезиальные			
ньювель	350	0,07	350
совелит	350—400	0,07—0,074 ^a	500
Асбесто-вермикулитовые	250—300	0,07—0,08 ^a	600
Вермикулит зернистый	125—150	0,07—0,075 ^a	900
Вулканистые	350—400	0,075—0,08	450
Диатомовые обжиговые	500—700	0,10—0,15	900
Минеральная вата . . .	100—200	0,04—0,045 ^a	600
Минераловатные маты и плиты на фенольной связке	75—200	0,046—0,05 ^b	200—300
Отнеупоры легкие	400—1300	0,2—0,6 ^b	1200
Пенобетонные плиты . .	400—500	0,095—0,11	400
Пено-диатомовые обжиговые	350—450	0,07—0,10	850
Перлитовый песок вспученный	100—250	0,045—0,06 ^b	900
Перлит-керамические . .	250—400	0,06—0,08 ^b	900
Перлит-цементные . . .	250—400	0,07—0,08 ^b	600
Стеклоплатовая вата и маты	130—170	0,043 ^a	450

^a При средней темп-ре 30°. ^b При средней темп-ре 25°. В При темп-ре 600° на горячей стороне.

Таблица 2. Материалы для холодильной изоляции

Наименование материалов	Объемный вес, кг/м³	Кoeff. теплопроводности при средней темп-ре 20°, ккал м·час·град	Предельная темп-ра, °С
Аэрогель	90—120	0,014 ^a	—190
Пенопласт марок:			
ПС-1	70—200	0,03—0,04	—100
ПХВ-1	70—130	0,04—0,05	—60
ПХВ-2	130—220	0,04—0,05	—60
ФФ	190—230	0,04—0,05	—100—200
Поропласт марок:			
ПХВ-3	180—210	0,05	—60
ППУ-ЭС	40	0,03—0,04	—60
ППУЭ	35—55	0,03—0,05	—100
Перлитовый порошок . .	80—100	0,027 ^a	—190+800
Перлитовая пудра . . .	100—120	0,032 ^a	—190+700
Перлит-битумные изделия	150—200	0,045—0,05	—100+100
Пробка натуральная . .	240	0,05	—100+100
Экспанзит	220	0,05	—100+100

^a При минус 85°.

дильной изоляцией). Нек-рые Т. м. применимы как при положительных, так и при отрицательных темп-рах (минеральное волокно, вспученный перлит и др.). Наиболее важные Т. м. и их свойства приведены в табл. 1 и 2.

Лит.: Каменецкий С. П., Уткин В. В. [сост.], Теплоизоляционные работы, М., 1961 (Справочник по специальным работам); Квитайцев В. А., Технология теплоизоляционных материалов, М., 1959. С. П. Каменецкий.

ТЕПЛОМЕРЫ — приборы, производящие непрерывное определение количества тепла, отбираемого от протекающего потока теплоносителя (жидкости, реze — газа). Принцип действия Т. основан на измерении мгновенных значений расхода теплоносителя и перепада его темп-р с последующим интегрированием во времени их произведения.

На рисунке показана схема электронного расходомера типа ТЭВ-14. Расход теплоносителя измеряется расходомером переменного перепада с дифманометром 1, включенным в дифференциально-трансформаторную схему (см. Приборы контрольно-измерительные) с индукционными катушками 2, 3, электронным усилителем 5 и реверсивным уравновеши-

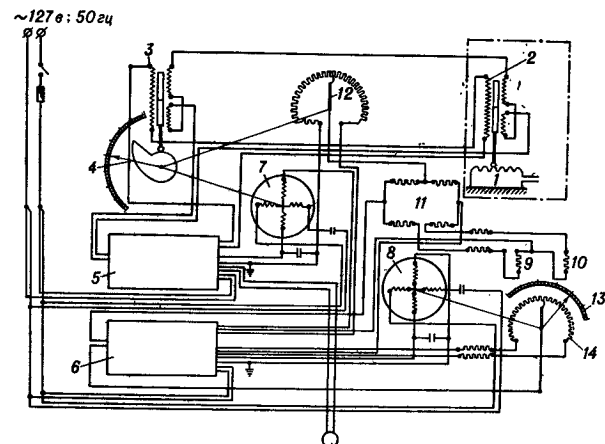


Схема электронного расходомера типа ТЭВ-14: 1 — дифманометр; 2, 3 — индукционные катушки; 4 — стрелка шкалы; 5, 6 — электронные усилители; 7, 8 — реверсивные электродвигатели; 9, 10 — термометры сопротивления; 11 — равновесный мост; 12, 14 — реохорды; 13 — шкала.

вающим электродвигателем 7, поворачивающим кулачок со стрелкой 4 шкалы расходомера и движок реохорда 12. С него снимается напряжение, пропорциональное мгновенному расходу теплоносителя, и поступает на питание измерительного равновесного моста 11, в диагональ к-рого включен измерительный усилитель 6, управляющий уравновешивающим реверсивным электродвигателем 8. В два плеча моста 11 включены термометры сопротивления 9 и 10 прямого и обратного трубопроводов т. обр., что ток в диагонали моста пропорционален перепаду темп-р. С другой стороны, ток в диагонали моста пропорционален напряжению питания, т. е. в данном случае расходу теплоносителя. Следовательно, ток в диагонали моста 11 пропорционален произведению расхода теплоносителя на перепад темп-р. Шкала 13 может быть проградуирована в единицах мощности теплового потока. Вводя напряжение, снимаемое с реохорда 14 и пропорциональное току диагонали моста 11, в интегрирующий прибор, можно измерять расход тепла за любой промежуток времени. Пределы измерения прибора типа ТЭВ-14 0—500 м³/час теплоносителя и 0—20 ккал/сек тепловой мощности; основная допустимая погрешность расходомерной схемы ±1% и тепломерной ±2,5%.

Лит.: Вутусов И. В., Автоматические контрольно-измерительные и регулирующие приборы, 2 изд., Л., 1961; М. А. Ильин М. М., Основы автоматизации технологических процессов, М., 1960. М. М. Майзель.

ТЕПЛОНОСИТЕЛИ — жидкие, паро- или газообразные вещества, применяемые для обогрева разнообразных аппаратов химич. пром-сти. Отдавая часть своего тепла содержимому обогреваемых аппаратов, Т. могут изменять свое агрегатное состояние (кипящие жидкости, конденсирующиеся пары) или сохранять его неизменным (некипящие жидкости, перегретые пары и неконденсирующиеся газы). В первом случае темп-ра Т. остается неизменной, т. к. передается лишь тепло фазового превращения (испарения конденса-

Таблица 1. Основные теплофизические свойства высокотемпературных жидких и парообразных теплоносителей

Показатели	Вода	Глицерин	Ароматизированное нефтяное масло	Силикон	Тетраарилсиликат	Дитоллилметан	Дифенильная смесь	Селитренная смесь	Ртуть	Эвтектич. сплав натрия и калия
Начало термич. разложения, °C	>600	230	320	310	350	320	385	>600	—	—
Т. пл., °C	0	18	-10	-70	<0	-32	12	142	-37	-11
Т. кип., °C	100	290	354	282	~400	292	258	680	355	784
Давление паров, * кг/см ²	87,6	1,1	0,25	1,47	—	—	2,38	0,02	0,3	<0,02
Плотность жидкости, кг/см ³	712	1051	781	744	980	744	825	1856	12880	803
Теплоемкость, * ккал/кг·град	1,3	0,92	0,608	0,61	0,55	0,77	0,66	0,34	0,0328	0,25
Теплота парообразования, ккал/кг	335	—	—	—	—	80	63	—	71	—
Теплопроводность жидкости, * ккал/м·час·°C	0,464	0,236	0,080	0,063	~0,08	0,060	0,083	0,338	10,0	22,2
Вязкость жидкости, * кг·сек/м ²	9,3	0,96	40	44	90	21	23,2	315	93	30

* При 300°.

ции). Во втором случае темп-ра Т. понижается при отдаче тепла содержимому аппарата и повышается при его охлаждении.

К Т., изменяющим свое агрегатное состояние, относятся вода, дифенильная смесь (эвтектич. смесь, состоящая из 26,5% дифенила и 73,5% дифенилового эфира), дитоллилметан $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, ртуть и др. Эти Т. применяют в виде кипящих жидкостей и конденсирующихся паров.

К жидким Т., сохраняющим при теплообмене свое агрегатное состояние, относятся вода (при темп-ре ниже ее кипения), жидкие дифенильная смесь и дитоллилметан, нефтяные масла, глицерин, кремнийорганич. жидкости (силикон, тетраарилсиликат), селитренная смесь (40% NaNO_2 , 53% KNO_3 и 7% NaNO_3), легкоплавкие расплавленные металлы — олово, свинец, натрий, калий и их эвтектич. смеси (напр., 25% Na и 75% K). К газообразным Т., сохраняющим при теплообмене свое агрегатное состояние, относятся перегретый водяной пар, воздух, двухатомные газы (азот, кислород) и продукты сгорания твердого, жидкого и газообразного топлив.

Количество тепла, к-рое передают Т. содержимому обогреваемого аппарата, определяется весовым расходом g и разностью энтальпий $\Delta i = i_1 - i_2$:

$$Q = g\Delta i = V\gamma\Delta i$$

где V — объемный расход, а γ — плотность Т. При изотермич. процессах разность энтальпий равна теплу фазового превращения $\Delta i = r$, а при неизотермич. процессах она определяется средней теплоемкостью при постоянном давлении C_{pm} и темп-рным перепадом $t_1 - t_2$: $\Delta i = C_{pm}(t_1 - t_2)$.

Выбор Т. производится по их термич. стойкости, теплофизич. характеристикам и технико-экономич. показателям. К числу определяющих теплофизич. характеристик относятся: давление пара, темп-ра плавления, теплота парообразования, уд. теплоемкость при постоянном давлении, плотность, теплопроводность и вязкость Т. Желательно также, чтобы Т. обладали малой горючестью и токсичностью. Зависимость давле-

ния паров различных Т. от темп-ры приведена на рисунке, из к-рого видно, что высокотемп-рные Т., обеспечивающие «мягкий обогрев» в диапазоне 200—500°, характеризуются давлением паров в 30—40 раз меньшим, чем у воды. Величины теплоты парообразования, плотности и удельной теплоемкости при постоянном давлении и заданном количестве тепла Q влияют на объемный расход теплоносителя V и габариты теплообменных аппаратов. Увеличение теплопроводности и уменьшение вязкости Т., при прочих равных условиях, способствуют интенсификации теплообмена, так как обеспечивают повышение коэфф. теплоотдачи. Из технико-экономич. показателей Т. большое значение имеют их стоимость, а также масовость и недефицитность исходных продуктов для их произ-ва.

Оптимальными Т. являются:

- при 100—200° — вода и насыщенный водяной пар;
- при 200—315° — ароматизированное нефтяное масло и дитоллилметан;
- при 315—350° — тетраарилсиликат и дифенильная смесь (в диапазоне до 385° — дифенильная смесь);
- при 385—500° — селитренная смесь;
- >500° — щелочные металлы и газообразные продукты горения.

В табл. 1 и 2 приведены основные теплофизич. свойства различных Т. при наиболее характерных темп-рах (300° — для жидких и парообразных и 500° — для газообразных Т.).

Для сравнения в этих таблицах приведены также свойства воды и водяного пара.

Таблица 2. Основные теплофизические свойства газообразных теплоносителей при атмосферном давлении и темп-ре 500°

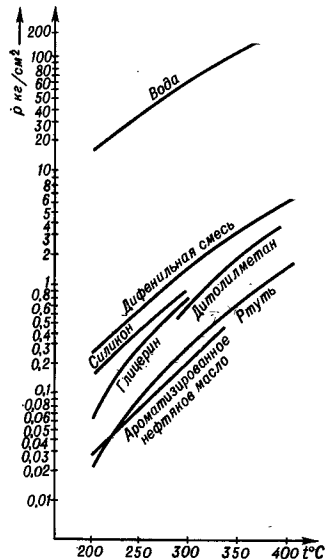
Показатели	Воздух	Продукты сгорания топлива*	Перегретый водяной пар
Плотность, кг/м ³	0,456	0,457	0,275
Теплоемкость, ккал/кг·град	0,261	0,283	0,510
Теплопроводность, ккал/м·час·град	0,0494	0,0564	0,0588
Вязкость, кг·сек/м ²	3,69	3,55	2,93

* 12 % CO_2 , 5% H_2O .

Лит.: Теплофизические свойства веществ. Справочник, под ред. Н. В. Варгафтика, М.—Л., 1956; Михеев М. А., Основы теплопередачи, 3 изд., М.—Л., 1956; Чечеткин А. В., Высокотемпературные теплоносители, 2 изд., М.—Л., 1962; Дольгин Н. П., Установки для нагрева химической аппаратуры высокотемпературными органическими теплоносителями, М., 1963.

[В. О. Фогель.]

ТЕПЛООБМЕННЫЕ АППАРАТЫ — аппараты, в к-рых происходит теплообмен, т. е. передача тепла от более нагретого вещества к менее нагретому. Движущей силой процесса теплообмена является



Зависимость давления паров высокотемпературных теплоносителей от температуры.

ния, теплота парообразования, уд. теплоемкость при постоянном давлении, плотность, теплопроводность и вязкость Т. Желательно также, чтобы Т. обладали малой горючестью и токсичностью. Зависимость давле-

разность темп-р (темп-рный напор) между участвующими в нем веществами. В общем случае перенос тепла осуществляется: 1) теплопроводностью при непосредственном контакте тел с различной темп-рой. В чистом виде теплопроводность возможна лишь в однородных твердых телах; 2) конвекцией — перемещением молярных частей среды под действием внешней силы, или градиента плотности, вызванного неоднородным полем темп-ры в среде. При этом различают вынужденную и естественную конвекции. Конвекция наблюдается гл. обр. в жидких и газообразных веществах и может сопровождаться изменением агрегатного состояния, химич. реакцией и др. явлениями; 3) излучением — при отсутствии контакта между веществами за счет электромагнитных колебаний, являющихся носителем магнитной энергии.

Процесс передачи тепла при установившейся теплопроводности описывается законом Фурье: $q = \lambda dt/dx$, где q — напряжение теплового потока, $\text{ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot ^\circ\text{C}$; λ — коэффициент теплопроводности материала, $\text{ккал/м} \cdot \text{час} \cdot ^\circ\text{C}$; dt/dx — градиент темп-ры по направлению теплового потока, $^\circ\text{C/м}$.

В случае плоской твердой стенки поверхностью $F \text{ м}^2$ часовое количество передаваемого тепла (ккал/час) при полном перепаде темп-р $t_2 - t_1$ по толщине стенки (б) выразится:

$$Q = \lambda F \frac{t_1 - t_2}{\delta} \text{ ккал/час}$$

Кинетика конвективного теплообмена не поддается исчерпывающему математич. описанию. Методами теории подобия этот процесс может быть выражен след. функциональной зависимостью между безразмерными критериями Нуссельта (Nu), Рейнольдса (Re), Прандтля (Pr) и Грасгофа (Gr):

$$Nu = f(Re, Pr, Gr) \quad (1)$$

Значения Re , Pr и Gr см. Подобия теория.

Конвективный теплообмен зависит от физич. свойств и характера движения веществ, а интенсивность его определяется наличием и толщиной пограничного слоя у стенки, разделяющей участвующие в теплообмене потоки. В самом общем виде зависимость (1) имеет след. явный вид:

$$Nu = C Re^m Pr^n Gr^p \quad (2)$$

Значения C , m , n и p зависят от режима движения потоков, участвующих в теплообмене. Так, напр., в случае турбулентного потока жидкости (газа) в каналах или вдоль каналов $C = 0,023$; $m = 0,8$; $n = 0,4$ и $p = 0$. Для естественной конвекции C , n и p имеют другие значения, а $m = 0$. Конкретные значения C , m , n и p применительно к различным условиям переноса тепла приведены в руководствах по теплопередаче.

Зависимости (1) и (2) справедливы только в случаях, когда жидкости (газы), участвующие в теплообмене, не изменяют при этом агрегатного состояния.

Количество тепла Q , передаваемое излучением от тела с темп-рой t_1 и поверхностью F к телу с темп-рой t_2 (где $t_1 > t_2$), равно:

$$Q_{\text{изл.}} = \alpha_{\text{изл.}} F_1 (t_1 - t_2) \text{ ккал/час}$$

Коэфф. теплоотдачи излучением

$$\alpha_{\text{изл.}} = C_{\text{пр.}} \left[\frac{(T_1/100)^4 - (T_2/100)^4}{T_1 - T_2} \right] \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot ^\circ\text{C}$$

где T_1 и T_2 — темп-ра в $^\circ\text{K}$; $C_{\text{пр.}}$ — приведенный коэфф. излучения, зависящий от характера поверхности тел и их взаимного расположения.

Коэфф. теплоотдачи излучением между стенкой и газом ($\text{ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot ^\circ\text{C}$) зависит от излучающей способности газа и стенки, темп-ры и эффективной толщины газового слоя, формы пространства и состава газа.

В теплообмене могут участвовать газообразные, жидкие и твердые вещества. Если непосредственный контакт между обменивающимися телом веществами недопустим, передача тепла производится через разделяющую их стенку; такие Т. а. наз. поверхностями, или рекуператорами. Когда по условиям технологич. процесса контакт между веществами возможен, для теплообмена между жидкостями и газами используются заполненные различными насадками аппараты башенного типа, получившие название теплообменников непосредственного смешения. Достоинствами Т. а. непосредственного смешения является их компактность, малая металлоемкость и низкая стоимость, возможность совмещения в них процессов нагрева газа и одновременного насыщения парами соприкасающейся с ним жидкости. В рекуператорах и аппаратах башенного типа теплообмен может проходить непрерывно. При больших тепловых нагрузках и допустимости взаимного смешения участвующих в теплообмене веществ применяют аппараты периодич. действия с аккумулирующей тепло насадкой (профильные алюминиевые ленты, базальт, шамот и др.), получившие название регенераторов. Последние отличаются большой компактностью, и, кроме того, насадки с большими поверхностями контакта (до 2000 м^2 в 1 м^3) позволяют проводить теплообмен с минимальными потерями тепла на недорекуперацию (т. е. с минимальными разностями темп-ратур между потоками). Непрерывность процесса теплообмена достигается установкой двух регенераторов.

В соответствии с назначением рекуператорных Т. а. их принято называть: а) теплообменниками — аппараты, используемые в пределах одного технологич. цикла для рекуперации тепла отходящих потоков; б) подогревателями — аппараты, в которых нагрев производится теплоносителем, подводимым извне; в) конденсаторами — аппараты для конденсации паров; г) холодильниками — аппараты для охлаждения веществ жидким хладагентом; д) кипятильниками (или испарителями) — аппараты для испарения веществ. Выбор конструктивных материалов для теплообменников определяется давлением, температурой и физико-химич. свойствами участвующих в теплообмене веществ. Рекуператоры конструктивно оформляются в виде кожухотрубных, витых, скоростных («труба в трубе»), пластинчатых и др.

Поверхность теплообмена F , необходимая для передачи Q ккал/час тепла, определяется по ф-ле: $F = Q/k\Delta t$, где k — коэфф. теплопередачи, $\text{ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot ^\circ\text{C}$; Δt — средний темп-рный напор, $^\circ\text{C}$.

Величина k зависит от путей переноса тепла и геометр. формы поверхности теплообмена. В частности, для многослойной стенки:

$$k = \frac{1}{1/\alpha_1 + \sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{\lambda_i} + 1/\alpha_2}$$

где α_1 и α_2 — коэфф. теплоотдачи соответствующих веществ; $\sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{\lambda_i}$ — общее термич. сопротивление многослойной стенки.

Средний температурный напор Δt в общем случае зависит от агрегатного состояния и физич. свойств участвующих в теплообмене веществ, а также от направления относительного их движения.

В случае прямотока $\begin{pmatrix} t_1 & t_2 \\ \longrightarrow & \longrightarrow \\ t_2 & t_1 \end{pmatrix}$ и противотока $\begin{pmatrix} t_1 & t_2 \\ \longrightarrow & \longleftarrow \\ t_2 & t_1 \end{pmatrix}$,

если теплоемкости веществ в рассматриваемом интервале темп-р меняются мало и

$$\frac{t_1 - t_3}{t_2 - t_4} = \frac{\Delta t_{\max.}}{\Delta t_{\min.}} < 2$$

то

$$\Delta t = \frac{\Delta t_{\max.} + \Delta t_{\min.}}{2}$$

а при $\frac{\Delta t_{\max.}}{\Delta t_{\min.}} > 2$,

$$\Delta t = \frac{\Delta t_{\max.} - \Delta t_{\min.}}{2,3 \lg \frac{\Delta t_{\max.}}{\Delta t_{\min.}}}$$

Выражения для Δt для более сложных схем здесь не приводятся.

Основными элементами кожухотрубных аппаратов (рис. 1) являются: корпус (кожух), теплообменные трубы, заделанные в трубных решетках, крышки и штуцеры для подвода и отвода обменивающихся теплоносителей. В трубное пространство обычно направляют вещества, способные загрязнять поверхность (охлаждающая вода, кристаллизующиеся р-ры и др.); в межтрубное — потоки веществ, образующих минимальную разность темп-р с окружающей средой, либо коэфф. теплопередачи к-рых не зависит от скорости движения. Для улучшения теплообмена в межтрубном пространстве устанавливаются перегородки. Если рабочая разность темп-р между корпусом и трубами аппарата превышает 20—30°, необходима компенсация темп-рных деформаций. В качестве компенсирующих устройств применяют линзовые компенсаторы 7 либо салыники, размещаемые вокруг верхней трубной решетки или верхнего штуцера выхода газа из трубного пространства. Если в теплообмене участвуют вещества различного агрегатного состояния (газ и жидкость), то для увеличения линейной скорости жидкости ее пропускают не сразу через все трубы, а последовательно через отдельные их лучи, соответственно необходимой скорости потока. Схема такого Т. а. приведена на рис. 2.

Рис. 1. Кожухотрубный аппарат: 1 — корпус; 2 — теплообменные трубы; 3 — трубные решетки; 4 — крышки; 5 — штуцеры; 6 — перегородки; 7 — компенсатор.

размещаемые вокруг верхней трубной решетки или верхнего штуцера выхода газа из трубного пространства. Если в теплообмене участвуют вещества различного агрегатного состояния (газ и жидкость), то для увеличения линейной скорости жидкости ее пропускают не сразу через все трубы, а последовательно через отдельные их лучи, соответственно необходимой скорости потока. Схема такого Т. а. приведена на рис. 2.

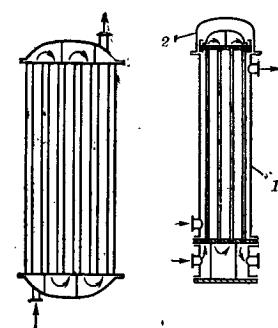


Рис. 2.

Рис. 2. Схема многоходового теплообменного аппарата.

Рис. 3. Схема кожухотрубного теплообменника с «плавающей» головкой: 1 — кожух; 2 — «плавающая» головка.

Разновидностью кожухотрубных Т. а. являются витые аппараты (рис. 4), характеризующиеся более высоким коэфф. теплопередачи, сравнительно малыми размерами трубных решеток и отсутствием необходимости в компенсации темп-рных деформаций, а также меньшим расходом металла на их изготовление.

Повышение коэфф. теплопередачи в витых аппаратах достигается применением больших линейных скоростей в трубном (а следовательно, и в межтрубном) пространстве, заменой прямых трубок витыми (змеевиками) и поперечным током газов в межтрубном пространстве. Трубы по несколько штук в ряду навиваются на сердечник. Между отдельными рядами труб имеются дистанционные прокладки, позволяющие регулировать поперечное сечение межтрубного пространства. Несмотря на большие линейные скорости, суммарное гидравлич. сопротивление в витых Т. а. благодаря высоким коэфф. теплопередачи незначительно больше, чем в прямотрубных.

На рис. 5 приведена конструкция одной секции скоростного Т. а. (типа «труба в трубе»), у которого отсутствует общий кожух. Это очень существенно в том случае, когда одно из веществ, участвующих в теплообмене, находится под высоким давлением (исключается необходимость в дорогостоящем кованом корпусе). Диаметры внутренней и наружной труб определяют требуемые скорости потоков. Необходимая поверхность теплообмена набирается соответствующим количеством отдельных секций, соединяемых последовательно или параллельно. Недостатки теплообменников аппаратов «труба в трубе» — громоздкость и большая металлоемкость.

Стремление к уменьшению габаритов и веса теплообменников привело к разработке ряда конструкций компактных и высококоэфф. теплообменников (рис. 6). На плоский лист металла, толщина к-рого обычно составляет 0,5—0,8 мм, накладывается дополнительная (вторичная) теплообменная поверхность, сложенная в виде гармошки и изготовленная из металл. полосы толщиной 0,1—0,3 мм; сверху вновь накладывается плоский лист, на него — дополнительная поверхность и т. д. Боковые свободные проходы уплотняются специальными крышками. После сборки нужного числа чередующихся плоских листов и гофрированных поверхностей получают пакет с системой каналов, предназначенных для движения теплоносителей. Возможна различная ориентация каналов, обеспечивающая либо противоток, либо перекрестный ток теплоносителей. Формы дополнительной теплооб-

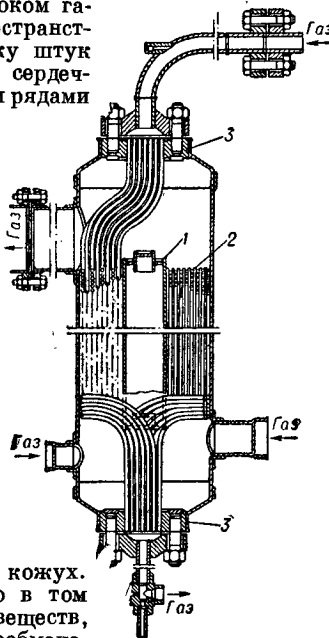


Рис. 4. Схема витого теплообменника: 1 — сердечник; 2 — дистанционные прокладки; 3 — трубная решетка.

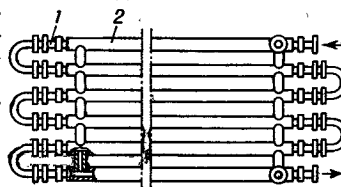


Рис. 5. Схема секции скоростного теплообменника: 1 — внутренняя труба; 2 — внешняя труба.

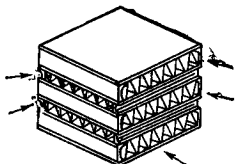


Рис. 6. Схема пластинчатого теплообменника.

менной поверхности могут быть самыми различными.

Пластинчато-ребристые теплообменники выгодно отличаются от теплообменников других типов эффективностью, компактностью (полная поверхность теплоотдачи, отнесенная к единице объема, может достигать $1800 \text{ м}^2/\text{м}^3$, а доля поверхности оребрения 90% от полной поверхности), малым весом, низким гидравлич. сопротивлением и т. д.

Лит.: Кутателадзе С. С., Основы теории теплообмена, 2 изд., М.—Л., 1962; Кейс В. М., Лондон А. Л., Компактные теплообменники, пер. с англ., М.—Л., 1962.

И. И. Гельперин.

ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРОВ — способность полимеров сохранять при повышенных темп-рах твердость, необходимую для эксплуатации изготовленных из них изделий. У стеклообразных полимеров теплостойкость определяется темп-рой стеклования (см. *Стеклование полимеров*, *Механические свойства полимеров*) и зависит от величины и скорости приложения механ. воздействий. Увеличение длительности воздействия и величины напряжения вызывает снижение теплостойкости. При переменных напряжениях теплостойкость повышается с увеличением частоты воздействий. У кристаллич. полимеров теплостойкость определяется темп-рой, при к-рой еще сохраняется его кристаллич. состояние (см. *Структуры надмолекулярные полимеров*, *Кристаллическое состояние полимеров*), и зависит от глубины и условий кристаллизации. Теплостойкость любых твердых полимеров снижается при пластификации и несколько увеличивается при введении наполнителей.

Полимеры с жесткими цепями макромолекул, обладающие высокими темп-рами стеклования, имеют обычно более высокую теплостойкость, чем полимеры с гибкими цепными молекулами. У аморфных сетчатых полимеров теплостойкость возрастает с увеличением частоты пространственной сетки и для очень частых сеток определяется только темп-рой термич. разложения.

Т. п. часто отождествляют с термостойкостью, а также с температуростойкостью. Это не всегда верно, т. к. термостойкость полимера определяется его химич. стабильностью при нагревании и, следовательно, может совпадать с теплостойкостью только в тех случаях, когда термич. разложение происходит ниже темп-рной области размягчения полимера. Под термостойкостью высокоэластичных полимеров обычно понимают способность сохранять прочность при повышении темп-ры (без химич. изменений).

А. А. Аскадский.

ТЕПЛОТА АТОМИЗАЦИИ — тепловой эффект реакции разложения данного вещества до свободных атомов элементов, находящихся в стандартном состоянии идеального газа. Т. а. равна по абсолютной величине, но противоположна по знаку теплоте образования данного вещества из свободных атомов элементов. Обе эти величины являются вспомогательными расчетными величинами, т. к. указанные реакции б. ч. на практике не осуществляются. В отличие от обычных теплот образования из простых веществ, эти величины не зависят от агрегатного и молекулярного состояния простых веществ. Поэтому они показывают более простые по форме зависимости от состава соединений. Для газообразного состояния соединений они равны сумме соответствующих энергий связи между атомами в молекулах данного вида (при правильном сочетании знаков).

Так как Т. а. простых веществ для всех важнейших элементов известны в настоящее время для обширной области температур, то расчет Т. а. соединений по их теплотам образования из простых веществ может производиться большей частью с достаточной уверенно-

стью. В нек-рых справочных изданиях приводятся значения Т. а. (а также и значения констант равновесия процессов атомизации или обратных им процессов) значительного числа веществ для $298,15^\circ \text{ К}$ или для широкого интервала температур.

Лит.: Гурвич Л. В. [и др.], Термодинамические свойства индивидуальных веществ, под ред. В. П. Глушко, т. 1—2, 2 изд., М., 1962; Stull D. R., Sinke G. C., Thermodynamic properties of the elements, Washington, 1956; Mc Bride B. J. [a. o.], Thermodynamic properties to 6000° K for 210 substances involving the first 18 elements, Washington, 1963. В. А. Купеев.

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ — тепловой эффект реакции образования данного вещества из тех или других исходных веществ. В узком смысле Т. о. наз. стандартное изменение энтальпии ΔH° при реакции образования данного вещества из простых веществ, т. е. изменение ее при таких условиях проведения реакции, когда каждое из веществ, участвующих в ней (исходных и конечных), находится в стандартном состоянии. Напр., Т. о. NaCl при комнатной темп-ре представляет собой тепловой эффект реакции образования его из металлич. натрия и газообразного хлора при давлении в 1 атм: $\text{Na} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{NaCl}$, причем каждое из веществ находится в стандартном состоянии. Выражается Т. о. обычно в килокалориях (или в килоджоулях) на моль вещества. Т. о. из простых веществ может определяться: а) путем непосредственного (калориметрического) измерения теплового эффекта реакции образования данного вещества из простых веществ, напр. для реакции $2\text{Fe} + \frac{3}{2} \text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3$ измерением теплоты сгорания железа в атмосфере чистого кислорода; б) расчетом из теплового эффекта реакции, в к-рой участвует данное вещество, и теплот образования остальных компонентов реакции, напр. для FeO из теплового эффекта реакции окисления FeO в Fe_2O_3 и теплоты образования Fe_2O_3 ; в) из темп-рной зависимости константы равновесия, соответствующей реакции образования, путем расчета с помощью ур-ния изобары или ур-ния изохоры и др. методами, даваемыми химич. термодинамикой; г) расчетным путем на основе тех или других закономерностей в значениях Т. о. различных веществ.

Так как для большинства веществ реакции образования из простых веществ не могут быть осуществлены на практике, то Т. о. из простых веществ в общем случае следует рассматривать как вспомогательные расчетные величины, играющие важную роль при расчетах тепловых эффектов химич. реакций.

Образование к.-н. вещества из свободных атомов всегда сопровождается выделением энергии. Однако при образовании его из простых веществ, состоящих из двухатомных молекул или находящихся в кристаллич. состоянии, нек-рое (может быть значительное) количество энергии должно быть израсходовано на разрыв связей между атомами в простых веществах. В результате этого Т. о. из простых веществ, представляющая собой разность этих величин, может быть положительной или отрицательной, или близкой нулю. Поэтому Т. о. из простых веществ сама по себе еще не дает основания для суждения об энергии связи между атомами элементов в данном веществе. Вместе с тем Т. о. из простых веществ в общем случае не дает основания и для суждения об устойчивости данного вещества в отношении разложения его на простые вещества, т. к. это зависит не только от теплового эффекта реакции, но и от изменения энтропии в реакции образования.

Только для веществ, близких между собой по химич. составу, для к-рых эти изменения энтропии различаются мало, сопоставление Т. о. из простых веществ дает возможность судить о сравнительной устойчивости в отношении разложения на простые вещества. В этом случае вещество, при образовании к-рого выделяется больше теплоты, является более устойчи-

вым. Подобным же образом для температур, близких к абс. нулю, когда энтропийный фактор влияет относительно слабо, сопоставление $T. o.$ дает основание для подобных же заключений (см. *Бертло — Томсена принцип*).

Основное значение $T. o.$ заключается в том, что для любой химич. реакции, зная для всех участвующих в ней веществ их $T. o.$ при данной темп-ре, легко рассчитать тепловой эффект самой реакции, т. к., в соответствии с *Гесса законом*, тепловой эффект любой химич. реакции всегда равен разности между суммарной теплотой образования продуктов реакции и суммарной теплотой образования исходных веществ. Так, напр., для реакции $CaO + CO_2 = CaCO_3$ тепловой эффект равен разности между теплотой образования $CaCO_3$ и суммой теплот образования CaO и CO_2 . Широкое распространение такого метода расчета тепловых эффектов реакций обусловлено тем, что много легче собрать и систематизировать данные, относящиеся к веществам, чем ко всем реакциям, к-рые могут совершаться между этими веществами. В настоящее время теплоты образования известны более чем для трех тысяч различных веществ и это дает возможность прямо расчетным путем (не прибегая к более дорогим и не всегда доступным непосредственным измерениям) определять тепловые эффекты для десятков тысяч реакций, к-рые могут совершаться между этими веществами.

Тепловые эффекты химич. реакций и, в частности, $T. o.$ не одинаковы для различных темп-р. Зависимость их от темп-ры выражается Кирхгофа законом, на основе к-рого по значениям теплоемкостей участвующих в реакции веществ рассчитывается изменение $T. o.$ с темп-рой. Для облегчения сопоставления $T. o.$ различных веществ и использования их при расчетах тепловых эффектов реакций справочные данные приводятся б. ч. отнесенными к одинаковой темп-ре, в качестве к-рой в настоящее время принята темп-ра $25,00^\circ C = 298,15^\circ K$.

В значениях $T. o.$ различных соединений выявляются закономерности, которые дают возможность оценивать недостающие значения. Для неорганич. веществ основой такого сопоставления обычно служит периодич. система элементов Менделеева. Для органич. соединений основой сопоставления служат обычно гомологич. ряды. Внутри к.-н. данного гомологич. ряда (кроме первых 3—5 членов его) $T. o.$ в первом приближении может рассматриваться как величина, аддитивно зависящая от состава, и, следовательно, увеличение молекулы на одну группу CH_2 при переходе от данного члена ряда к следующему сопровождается увеличением $T. o.$ на постоянную величину.

В широком смысле слова $T. o.$ наз. тепловой эффект реакции образования данного вещества из тех или других исходных веществ. В этом случае различают несколько видов реакций образования, причем важнейшими из них, кроме рассмотренной выше $T. o.$ из простых веществ, могут считаться следующие: а) $T. o.$ данного вещества из свободных атомов элементов, наз. атомарной $T. o.$ (наряду с ней часто пользуются *теплотой атомизации*, т. е. тепловым эффектом реакции разложения данного вещества на свободные атомы); б) $T. o.$ кристаллов из частиц, составляющих решетку кристалла, в особенности $T. o.$ ионных кристаллов из свободных ионов, образующих решетку кристалла. Эту величину наз. *энергией кристаллической решетки*. Рассматриваются и другие $T. o.$, напр. $T. o.$ солей кислородных к-т из соответствующих окислов.

Лит.: Герасимов Я. И. [и др.], Курс физической химии, т. 1, М., 1963; Киреев В. А., Курс физической химии, М.—Л., 1956; Карапетьянц М. Х., Химическая термодинамика, 2 изд., М.—Л., 1953; Гурвич Л. В. [и др.], Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник, 2 изд., т. 1—2, М., 1962; Физико-химические свойства

индивидуальных углеводородов. (Рекомендуемые значения), под ред. В. М. Татевского, М., 1960; Вукалович М. П. [и др.], Термодинамические свойства газов, М., 1953; Татевский И. В. М., Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, М., 1953; Веденеев В. И. [и др.], Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. Справочник, М., 1962; Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л., Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ, М., 1961; Rossini F. D. [a. o.], Selected values of chemical thermodynamic properties, Washington, 1952; Rossini F. D. [a. o.], Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds, Pittsburgh, 1953; Kubaschewski O., Ewans E. L., Metallurgical thermochemistry, 3 ed., L., 1958 (рус. пер. — Кубашевский О., Эванс Э., Термохимия в металлургии, М., 1954).

ТЕПЛОТА СГОРАНИЯ (топлива) — количество теплоты, выделяющейся при полном сгорании топлива в кислороде (раньше эта величина наз. *тепловой способностью*). $T. c.$ определяют при исследовании топлива, для к-рого эта величина является одним из важнейших показателей его практич. ценности. Теми же методами, что и для топлив, $T. c.$ определяют и при исследовании органич. веществ с целью получения данных об их структуре (см. *Теплота образования*). При полном сгорании в кислороде органич. вещества его $T. c.$ характеризуется суммой тепловых эффектов реакций: превращения углерода в углекислый газ, водорода — в воду, серы — в серный ангидрид, выделения азота и галогенов в свободном виде. $T. c.$ измеряют в джоулях: $1 \text{ Дж} = 1 \text{ ньютон} \cdot 1 \text{ метр} = (1 \cdot 1 \text{ м})$, или в калориях ($1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ Дж}$). $T. c.$, отнесенная к единице количества вещества, наз. *удельной теплотой сгорания* и я. В зависимости от выбранной для измерения единицы количества вещества удельную $T. c.$ обозначают: для твердого и жидкого вещества — кДж/кг , ккал/г , ккал/кг ; для газообразного вещества — кДж/м^3 , или ккал/м^3 , с фиксацией условий (темп-ра, давление) замера объема газа. Обычно берется кубич. метр сухого газа, измеренный при 20° и 760 мм рт. ст. (ГОСТ 2939—63).

В Англии и США удельную $T. c.$ измеряют в британских тепловых единицах (ВТИ) на английский фут (а. ф.); ВТИ/а. ф. = $2,326 \text{ кДж/кг}$, или $0,5556 \text{ ккал/кг}$.

Определение $T. c.$ обычно производят сжиганием навески твердого или жидкого топлива или определенного объема газообразного топлива в калориметрич. бомбе, заполненной кислородом, насыщенным водяными парами. Выделяющееся при горении топлива тепло через стенки калориметрич. бомбы передается воде, налитой в калориметрич. сосуд, куда погружена бомба. Зная фактич. теплоемкость калориметра, определяемую отдельным опытом, и замерив подъем темп-ры воды в калориметрич. сосуде, подсчитывают общее количество тепловых единиц, выделившихся за счет сгорания единицы массы топлива, т. е. вычисляют удельную $T. c.$ При этом учитывают также и поправку на теплообмен (приток и отдачу тепла), имеющую место при взаимодействии калориметра с окружающей средой.

Определение высшей $T. c.$ (см. ниже) газообразного топлива производят также в т. наз. проточном калориметре (ручном или автоматическом, наиболее распространен калориметр типа Юнкерса), в к-ром измеренное количество газа сжигают при постоянном давлении в горелке, вставленной внутрь калориметра. Продукты сгорания газа охлаждаются до темп-ры окружающего воздуха и газа, поступающих в калориметр. По количеству воды и газа, проходящих через калориметр, и по величине повышения температуры воды во время опыта определяют теплоту сгорания газа (Q_0).

Методика определения $T. c.$ сжиганием топлива в калориметрич. бомбе описана в стандартах: для твердого топлива ГОСТ 147—64, для жидкого топлива ГОСТ 6742—53 и ГОСТ 5080—55, для газообразного

топлива ГОСТ 10062—62 и для ручного проточного калориметра ГОСТ 5580—56.

Непосредственный результат калориметрич. опыта обозначается как «Т. с. в бомбе» — Q_b и характеризует результат тепловых реакций, происходящих при горении топлива в бомбе, в условиях, описанных в соответствующих ГОСТ. В бомбе реакциям сгорания сопутствует полное или частичное окисление серы до SO_2 и частичное — азота, и растворение соответствующих окислов в воде с образованием кислот. Поэтому в целях унификации теплового эффекта горения топлива и приближения результатов лабораторного определения Т. с. к условиям горения топлива в топках и печах, в величину Q_b вводят поправку на тепловые эффекты кислотообразования и растворения и вычисляют высшую Т. с. — Q_v .

Удельная Т. с. высшая характеризует количество тепла, выделяемого при полном сгорании единицы массы топлива в кислороде, насыщенном водяными парами, при постоянном объеме. Конечными продуктами сгорания в этом случае являются CO_2 , SO_2 , свободный азот, зола и вода (в виде жидкости, насыщенной CO_2 и равновесной с водяными парами). В топках же и печах вода, содержащаяся в топливе и образующаяся при горении водорода, удаляется с дымовыми газами в парообразном состоянии. В связи с этим значение Q_v , по сравнению с практически полезной Т. с. в топках и печах, завышено на величину скрытой теплоты парообразования, равной 6 ккал (25 кдж) на 0,01 кг сконденсировавшейся в бомбе воды. Так как при сгорании одной вес. ч. водорода образуется 9 вес. ч. воды, то общее количество конденсирующейся в бомбе воды равно $(W+9H)\%$ к навеске топлива. Вычисление величины уд. Т. с. низшей (Q_n) производится по ф-ле:

$$Q_n = Q_v - K(W + 9H) \text{ ккал/кг (кдж/кг)}$$

где K — коэфф., равный, в зависимости от выбранной единицы измерения (калория или джоуль), соответственно 6 или 25; W — содержание влаги в испытуемом топливе, вес. %; H — содержание водорода в испытуемом топливе, вес. %. Для определения низшей теплоты сгорания газа при его сжигании в проточном калориметре собирают воду, выделившуюся при горении газа, и, исходя из количества воды, вводят в Q_v поправку на скрытую теплоту образования пара.

В СССР и многих других странах низшая Т. с. рабочего топлива является основным показателем для оценки качества топлива, подсчета тепловых балансов, уд. расходов топлива и пр. В Англии, США и нек-рых других странах за исходную величину при оценке топлива, тепловых расчетов и пр. принимают высшую Т. с.; тепло, уходящее с паром в дымовую трубу и соответствующее скрытой теплоте парообразования, считают потерей наравне с др. тепловыми потерями.

Следует иметь в виду, что в калориметрич. бомбе топливо сгорает при постоянном объеме, а в топках и печах — при постоянном давлении. Поправка на разность условий горения составляет для горючей массы твердого топлива от 0,5 до 3, для мазута — около 8, бензина — 11 ккал/кг, а для газа достигает 50 ккал/м³. Практически эту поправку вводят только при определении Т. с. газа.

Т. с. газа с достаточной точностью можно определять расчетом как сумму теплот сгорания индивидуальных компонентов, входящих в состав данного горючего газа. Существующие многочисленные эмпирич. ф-лы для вычисления Т. с. твердого и жидкого топлива мало надежны. Они дают результаты, значительно отличающиеся от экспериментальных, и не могут быть рекомендованы для практич. использования.

Лит.: Попов М. М., Термометрия и калориметрия, 2 изд., М., 1954; Зикеев Т. А., Корелин А. И., Анализ энергетического топлива, М.—Л., 1948. Т. А. Зикеев.

ТЕПЛОТВОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ (теплота сгорания) — не вошедший в новую *международную систему единиц* (СИ) термин для обозначения количества теплоты, выделяемой единицей веса (или объема) вещества при полном его сгорании (см. *Теплота сгорания*). Т. с. используется гл. обр. применительно к топливам для их тепловой характеристики.

Д. Д. Зыков.

ТЕРБИЙ (Terbium) Tb — химич. элемент с п. н. 65, относится к лантанидам.

ТЕРЕФТАЛЕВАЯ КИСЛОТА — см. *Фталевые кислоты*.

ТЕРМИТ — смесь металла и окисла, способная к экзотермич. реакции с выделением большого количества теплоты. В более узком смысле Т. — смесь алюминиевого порошка и железной окалины:



Темп-ра горения железо-алюминиевого Т. 2300—2700°, темп-ра воспламенения ок. 1300°. При его горении образуются расплавленные огненно-жидкие шлаки. Гравиметрическая плотность порошкообразного Т. 1,8—2,0 г/см³. Для поджигания Т. пользуются, напр., смесью, состоящей из 88% BaO_2 и 12% магнезиевого порошка, или особыми «термитными» спичками.

Железо-алюминиевый Т. применяют как *зажигательные составы* и для термитной сварки. В нек-рых сортах Т. наряду с железной окалиной содержатся окислы др. металлов (напр., ванадия, хрома); они используются для получения феррованадия, феррохрома и др. (см. *Алюминотермия*). Известно также применение Т. для размораживания мерзлых грунтов, для вторичного дробления руды и др.

Лит.: Шидловский А. А., Основы пиротехники, 3 изд., М., 1964; Кукин А. Н., Новые виды термитной сварки, 2 изд., М., 1955; Велюев А. Ф., Комкова Л. Д., Ж. физ. химии, 1950, 24, вып. 11; Жигалов М. Л., Научн. тр. Моск. горн. ин-та, 1958, сб. № 24, 157; Киселев И. И., Строительная пром-сть, 1957, № 1, 30; см. также лит. к ст. *Зажигательные составы*. А. А. Шидловский.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ — обратимая реакция, в к-рой из одного вещества образуется два или большее число веществ, или одно — более простое вещество. Т. д. может быть гомогенной или гетерогенной. К гомогенным процессам принадлежат, напр., Т. д. водяного пара на водород и кислород:



разложение иодистого водорода на водород и иод:



диссоциация молекул иода на атомы:



диссоциация углекислого газа на окис углерода и кислород:



Равновесие Т. д. следует *действующим масс* закону. Оно может быть охарактеризовано *степенью диссоциации*. В соответствии с законом действующих масс прибавление какого-нибудь из продуктов диссоциации всегда смещает равновесие в сторону исходного вещества, т. е. уменьшает степень диссоциации. Обратное воздействие, т. е. частичное удаление какого-нибудь из продуктов реакции (напр., путем химич. связывания его), усиливает Т. д.

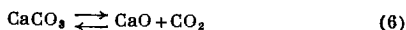
Процессы диссоциации сопровождаются большей частью поглощением теплоты. В таких процессах, в соответствии с *Ле-Шателье принципом*, повышение темп-ры смещает равновесие в направлении продуктов диссоциации. Существуют, однако, и такие реакции Т. д., течение к-рых сопровождается не поглощением, а выделением теплоты. К ним принадлежит, напр., реакция



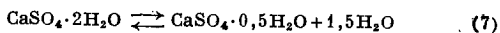
Выделение теплоты вызывается в ней следующим. Хотя диссоциация молекулы NO на свободные атомы азота и кислорода сопровождается значительным поглощением теплоты, но при образовании молекул N₂ и O₂ из этих свободных атомов теплота выделяется еще в большем количестве. В таких процессах, в соответствии с принципом Ла-Шателье, повышение темп-ры уменьшает диссоциацию.

Чувствительность положения равновесия к изменению темп-ры больше в тех реакциях, у к-рых выше (по абсолютной величине) теплота диссоциации. Количественно зависимость константы равновесия от темп-ры выражается *изобары реакции уравнением*. Зависимость Т. д. от давления для гомогенных газовых реакций при невысоких давлениях определяется изменением числа молекул при реакции. В процессах Т. д., к-рые вызывают увеличение числа молекул (напр., реакции 1, 3 и 4), повышение давления уменьшает степень диссоциации. Если же диссоциация не изменяет числа молекул (напр., реакция 2), то степень диссоциации не зависит от давления.

Из различных процессов гомогенной диссоциации наибольшее практич. значение имеют Т. д. водяного пара и углекислого газа. В комбинации с другими реакциями они играют важную роль, в частности во многих теплотехнич. и металлургич. процессах. Из гетерогенных процессов Т. д. наибольший интерес представляют Т. д. карбонатов на окись металла и углекислый газ, напр.:



Т. д. кристаллогидратов с образованием безводных продуктов или низших гидратов, напр.:



Т. д. окислов, напр.:



Т. д. сульфидов, хлоридов и проч.

Все названные процессы характеризуются тем, что в них только один из продуктов диссоциации находится в газообразном состоянии, а все остальные вещества — в кристаллическом. Если последние не образуют между собой твердых р-ров и не находятся в тонкодисперсном состоянии, то, согласно закону действующих масс, равновесие в таких процессах отвечает определенному для каждой данной темп-ры давлению газообразного продукта диссоциации, наз. *давлением диссоциации* (или *упругостью диссоциации*). Для каждой данной реакции давление диссоциации зависит только от темп-ры, увеличиваясь с повышением ее. Оно не зависит от количества того или другого из твердых веществ — участников реакции, так, напр., в реакции (6) давление диссоциации p_{CO_2} при данной темп-ре не зависит от количества присутствующих CaCO₃ и CaO.

Если какое-нибудь из реагирующих веществ находится в тонкодисперсном состоянии, то его изобарный потенциал повышен на величину изобарного потенциала поверхности. В результате равновесие смещается в направлении расходования этого вещества. Так, давление диссоциации тонкодисперсного CaCO₃ будет большим, чем крупнокристаллического. С недооценкой значения этого фактора связано наблюдаемое нередко расхождение экспериментальных данных разных авторов.

Для практич. осуществления таких реакций, как реакция (6), большое значение имеет темп-ра, при к-рой давление диссоциации становится равным внешнему (в частности, атмосферному) давлению. При достижении этой темп-ры в ходе нагревания разлагаемого вещества процесс начинает идти сразу более интенсивно, т. к. выделяющийся при диссоциации

газ может преодолевать давление окружающей среды. (До известной степени это аналогично тому, как при нагреве жидкости до темп-ры кипения процесс парообразования становится более интенсивным). Многие из процессов Т. д. этого вида находят практич. применение. Так, реакция (6) лежит в основе процессов обжига известняка, применения его в стекловарении, в произ-ве портландского и глиноземистого цемента, в доменном процессе (в качестве флюса) и др. Реакция (7) лежит в основе обжига гипса и т. д.

Существуют и другие виды гетерогенных процессов Т. д., как, напр., реакция $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$, в к-рых не одно, а два или большее число веществ находится в газообразном состоянии. В таких реакциях равновесные парциальные давления газообразных веществ определяются несколько более сложными зависимостями, чем в реакциях, подобных реакции (6). См. *Действующий масс закон*.

Лит.: Раковский А. В., Курс физической химии, М., 1939; Родский А. И., Физическая химия, 6 изд., М.—Л., 1948; Карапетьянц М. Х., Химическая термодинамика, 2 изд., М.—Л., 1953.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ

временное воздействие на металл нагреванием (и охлаждением), приводящее к изменениям строения и свойств металла, к-рые не исчезают после прекращения теплового воздействия. К основным видам Т. о. м. обычно относят отжиг, закалку, отпуск, химико-термич. и термо-механич. обработку. Т. о. м. — самый распространенный в современной технике способ изменения свойств металла.

Отжиг проводят путем нагрева металла до определенной темп-ры, выдержки при ней и медленного охлаждения. Отжиг приводит металл или сплав в более равновесное состояние. Различают три основные разновидности отжига: гомогенизацию, рекристаллизацию и отжиг — фазовую перекристаллизацию.

Отжиг — гомогенизация устраняет химическую (концентрационную) микронеоднородность, возникшую гл. обр. при неравновесной кристаллизации. Структурные изменения при гомогенизации состоят в выравнивании состава внутри кристаллов твердого р-ра (устранении внутрикристаллитной ликвации) и в растворении неравновесного количества избыточных фаз. В основе этих процессов лежит диффузия; поэтому гомогенизацию наз. также диффузионным отжигом. Гомогенизация повышает стойкость против электрохимич. коррозии, увеличивает пластичность, может повысить темп-ру начала плавления и делает структуру более стабильной. С повышением темп-ры отжига и увеличением его продолжительности гомогенизация проходит полнее. Обычно гомогенизацию проводят при темп-ре (0,90—0,95) $T_{\text{пл}}$.

Отжиг — рекристаллизация устраняет отклонения в структуре металла от равновесного состояния, возникшие при пластич. деформации. Холодная обработка давлением (прокатка, волочение и т. д.) приводит к измельчению, вытягиванию кристаллов и увеличению числа несовершенств их строения (*дислокаций*, вакансий и др.). Такой наклепанный металл обладает повышенной энергией и стремится самопроизвольно перейти в более равновесное состояние. Однако у большинства металлов и сплавов, исключая легкоплавкие, подвижность атомов при комнатной темп-ре недостаточна, чтобы обеспечить активное развитие процессов, восстанавливающих первоначальную структуру. Поэтому их и приходится нагревать (отжигать). Начиная с определенной темп-ры при отжиге, наряду с вытянутыми деформированными кристаллитами, появляются новые более или менее равноосные зерна с кристаллич. решеткой того же типа, что и у деформированных, но со значительно более совершенной структурой. Образование и рост

новых зерен за счет исходных деформированных наз. рекристаллизацией обработки, или первичной рекристаллизацией. Темп-ра начала рекристаллизации ($T_{н.р.}$) снижается с увеличением степени деформации и повышением чистоты металла. У сильно деформированных металлов обычной технич. чистоты $T_{н.р.} = (0,3-0,4) T_{пл}$. По окончании первичной рекристаллизации металл состоит из множества мелких зерен с большой суммарной поверхностью. Стремление уменьшить поверхностную энергию приводит к собирательной рекристаллизации — росту одних рекристаллизованных зерен за счет соседних. Рост зерна при постоянной темп-ре постепенно затухает. С повышением темп-ры отжига размер зерна увеличивается, а с увеличением степени предварительной деформации — уменьшается. Примеси, включения по границам зерен тормозят рост последних. Первичная рекристаллизация снимает наклеп от холодной деформации: твердость, пределы прочности и текучести снижаются в 1,5—5 раз, относительное удлинение и сужение возрастают в 10—40 раз, электросопротивление снижается на 2—6%, химич. стойкость металла возрастает. Рекристаллизационный отжиг проводят при темп-рах выше $T_{н.р.}$ обычно в течение одного-двух часов.

Отжиг — фазовая перекристаллизация состоит в нагревании сплава до темп-ры выше точки фазового превращения в твердом состоянии (выше критич. точки) и замедленном охлаждении (обычно вместе с печью). При этом происходит выделение избыточной фазы из твердого р-ра или полиморфное, эвтектоидное либо другое фазовое превращение. Напр., при отжиге эвтектоидной стали, содержащей 0,8% С (см. *Железа сплавы*), при нагревании до темп-ры выше 723° образуется аустенит, а при последующем охлаждении аустенит распадается на эвтектоидную смесь феррита с цементитом. Дисперсность структуры, получающейся при фазовом превращении, увеличивается с ускорением охлаждения. Одно из назначений фазовой перекристаллизации — измельчение структуры. Стали и многие сплавы отжигают для снижения твердости и улучшения обрабатываемости давлением и резанием.

При любом отжиге (гомогенизации, рекристаллизации, фазовой перекристаллизации) частично или полностью снимаются внутренние напряжения в изделии, возникшие от предыдущей обработки (литья, сварки, прокатки, закалки и т. д.).

Закалка заключается в фиксации при темп-ре закалочной среды состояния, стабильного при более высокой темп-ре, или в образовании нового метастабильного состояния. Закалку можно применять только к сплавам, имеющим фазовые превращения в твердом состоянии. Сплав нагревают до темп-ры выше темп-ры фазового перехода; при этом сплав переходит в однофазное гомогенное состояние (твердый р-р); затем, после нек-рой выдержки, сплав ускоренно охлаждают (обычно в воде). При медленном охлаждении сплава из основного твердого р-ра выделяется избыточная фаза, обогащенная легирующими элементами (обычно — химич. соединение). Выделение избыточной фазы — диффузионный процесс, связанный с перераспределением атомов легирующих элементов. При быстром охлаждении избыточная фаза не успевает выделиться из основного твердого раствора. В равновесном состоянии при комнатной темп-ре (после отжига) сплав состоит из двух фаз — насыщенного р-ра (основа сплава) и избыточной фазы. После закалки сплав при комнатной темп-ре, так же как и при темп-ре выше критич. точки, состоит из одной фазы — пересыщенного легирующими элементами раствора. Такую полную закалку на пересыщенный р-р с фиксацией состояния, стабильного при более высокой темп-ре, широко при-

меняют к алюминиевым, магниевым, медным и никелевым сплавам и многим высоколегированным сталям.

В нек-рых сплавах, напр. магниевых, избыточная фаза так медленно выделяется из основного раствора, что для предотвращения ее выделения не обязательно быстро охлаждать сплав в воде, и самопроизвольная закалка совершается при охлаждении изделия в воздушной среде. В углеродистых и многих легированных сталях, нек-рых титановых, циркониевых и других сплавах при закалке избыточная фаза не успевает выделиться из р-ра, но состояние, свойственное темп-ре нагрева под закалку, не сохраняется, т. к. ниже нек-рой темп-ры происходит полиморфное превращение высокотемп-рной модификации твердого р-ра в низкотемп-рную. Такое превращение, состоящее в изменении типа решетки, не сопровождается диффузионным перераспределением компонентов. Поэтому оно может совершаться в сильно переохлажденной фазе при низких темп-рах. В этом случае закалка обычно состоит в образовании пересыщенного твердого р-ра на базе низкотемп-рной модификации компонента. Примером ее является закалка сталей на мартенсит — пересыщенный раствор углерода в α -Fe (см. *Железа сплавы*). Термины «закалка» и «упрочнение» часто неверно считают синонимами. В действительности же закалка может как упрочнять, так и разупрочнять сплав. При закалке сталей на мартенсит твердость и прочность их резко возрастают, а пластичность резко падает; так, у шарикоподшипниковой стали марки ШХ15 в отожженном состоянии временное сопротивление разрыву $\sigma_b = 73 \text{ кг/мм}^2$, твердость по Бринеллю $HB = 180 \text{ кг/мм}^2$ и относительное удлинение перед разрывом $\delta = 20\%$, а в закаленном $\sigma_b = 240 \text{ кг/мм}^2$, $HB = 750 \text{ кг/мм}^2$ и $\delta = 0\%$. Бериллиевая бронза и нержавеющая хромоникелевая сталь при закалке, по сравнению с отожженным состоянием, разупрочняются (у бронзы марки Бр. Б2 в отожженном состоянии $\sigma_b = 55 \text{ кг/мм}^2$ и $\delta = 22\%$, а в закаленном — $\sigma_b = 50 \text{ кг/мм}^2$ и $\delta = 46\%$). У дуралюминов, литейных алюминиевых и магниевых сплавов закалка повышает и прочность и пластичность. Закалка, предотвращающая выделение избыточных фаз и делающая сплав однофазным, обычно повышает стойкость против коррозии.

Отпуск применим лишь к закаленным сплавам. При отпуске закаленный сплав, находящийся в метастабильном состоянии, самопроизвольно переходит в более устойчивое состояние, но обычно все еще далекое от равновесия. Основной процесс при отпуске — диффузионное выделение избыточной фазы из пересыщенного твердого р-ра. С повышением темп-ры этот процесс ускоряется. Отпуск, самопроизвольно происходящий при комнатной темп-ре после закалки, наз. также естественным старением, а при нагреве — искусственным старением. Отпуск совершается в три основные стадии. В первую стадию внутри кристаллитов твердого р-ра идет подготовительный процесс: атомы растворенного компонента собираются к определенным местам, образуя участки раствора с концентрацией, близкой к концентрации той фазы, к-рая должна выделиться. Во вторую стадию происходит выделение дисперсных частиц избыточной фазы, имеющих чаще всего пластинчатую форму. В третью стадию происходит укрупнение и сфероидизация частиц новой фазы. Образование скоплений атомов растворенного компонента в твердом р-ре и выделение дисперсных частиц второй фазы приводят к искажению решетки основного твердого р-ра и упрочнению сплава (дисперсионное твердение). В третью стадию отпуска искажения решетки снимаются и происходит разупрочнение. При сравнительно низкой темп-ре старение может не проходить. Незначительное повышение темп-ры обеспечивает только упрочнение при ста-

рений, а при более высоких темп-рах вслед за упрочнением наступает разупрочнение и тем быстрее, чем выше темп-ра. Максимальное упрочнение достигается при темп-ре отпуска $T_{отп.} = (0,5-0,6) T_{пл.}$. Величина упрочнения при отпуске углеродистых сталей очень мала и практич. значения не имеет. Отпуск углеродистых и легированных сталей, закаливается на мартенсит, применяющийся для смягчения и повышения пластичности. Напр., у стали, содержащей 0,8% С, после закалки $HV=650 \text{ кг/мм}^2$, а после отпуска при 500° в течение двух часов $HV=300 \text{ кг/мм}^2$. Упрочняющее старение — один из важнейших видов термообработки алюминиевых, магниевых, медных и никелевых сплавов и нек-рых высоколегированных сталей. Напр., у закаленного дуралюмина $\sigma_s=32 \text{ кг/мм}^2$, а у состаренного ($20^\circ, 4$ суток) — 46 кг/мм^2 , у закаленной бериллиевой бронзы $\sigma_s=50 \text{ кг/мм}^2$, а у состаренной ($325^\circ, 2$ часа) — 135 кг/мм^2 .

Химико-термическая обработка заключается в изменении состава поверхностных слоев изделия при нагреве его в искусственно созданной химически активной среде и применяется гл. обр. к сталям. Глубина диффузионного слоя в зависимости от требований, способа и режима обработки колеблется от сотых долей миллиметра до нескольких миллиметров. Элемент, насыщающий металл, наиболее активен в момент образования его в атомарном виде при химич. реакции у поверхности изделия. Цементацию стали — насыщение углеродом — проводят в твердом и газообразном карбуризаторах. Изделия упаковывают в ящики со смесью древесного угля и 15% BaCO_3 , ускоряющего цементацию, и нагревают до $900-950^\circ$. Газовую цементацию проводят при $920-950^\circ$ в природном или искусственном газе, содержащем метан, диссоциация к-рого обеспечивает поступление атомарного углерода в поверхностный слой металла. После цементации проводят закалку, при к-рой в науглероженном слое образуется мартенсит с высокой твердостью. Азотирование стали — насыщение азотом — проводят в атмосфере диссоциирующего аммиака при $500-700^\circ$. Азотированный слой состоит из нитридов и раствора азота в $\alpha\text{-Fe}$. Цианирование и азот — насыщение одновременно углеродом и азотом — проводят в твердой среде [40% $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$, 10% Na_2CO_3 и 50% древесного угля], в расплаве, содержащем цианистую соль (напр., 8% NaCN , 60% BaCl_2 , 12% NaCl и 20% KCl), и в газообразной среде (25% NH_3 и 75% науглероживающих газов). Диффузионная металлизация стали — насыщение поверхностных слоев металлами: алюминием (алитирование), хромом (хромирование) и т. д. Напр., алитирование проводят в порошкообразной смеси 49% ферроалюминия, 49% Al_2O_3 и 2% NH_4Cl при $900-1000^\circ$ или погружением изделия в расплав Al с 6% Fe при $700-800^\circ$. Цементацию, азотирование и цианирование применяют для поверхностного упрочнения стальных изделий (повышения твердости, износостойкости и сопротивления усталости), азотирование и диффузионную металлизацию — для повышения стойкости против коррозии. Алитирование делает сталь окалиностойкой до 900° .

Термомеханическая обработка — совокупность операций пластич. деформации и термообработки, совмещенных в одном технологич. процессе. В последние годы большой интерес проявлен к термомеханич. обработке, совмещающей горячую пластич. деформацию с закалкой. Напр., легированные стали подвергают пластич. деформации (ковка, прокатка) в темп-ной области повышенной устойчивости переохлажденного аустенита ниже темп-ры начала его рекристаллизации и последующей закалке на мартенсит (см. *Железа сплавы*). Нагрев аустенита «наследует» образующимся из него мартенситом и сталь

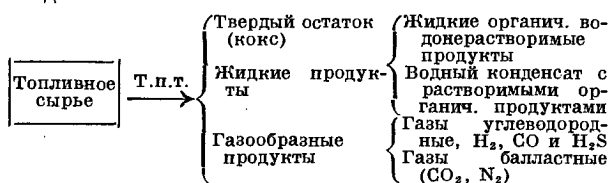
приобретает очень высокий предел прочности (до 300 кг/мм^2 и выше).

Лит.: Новиков И. И., Захаров М. В., Термическая обработка металлов и сплавов, М., 1962; Гуляев А. П., Термическая обработка стали, 2 изд., М., 1960; Металловедение и термическая обработка стали. Справочник, т. 1—2, М., 1961—62. И. И. Новиков.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТОПЛИВА — технологич. процесс термич. разложения топливного сырья с целью улучшения его качеств, получения новых видов топлива и химич. продуктов, применяемых в дальнейшем как сырье в пром-сти органич. синтеза и для др. целей. Т. п. т. может осуществляться самостоятельно или в присутствии химич. реагентов и катализаторов. Термич. переработке могут подвергаться все виды природных топлив: природный газ, нефть, древесина, торф, бурый и каменный уголь и др. Этим методом получают металлургич. кокс из угля (см. *Коксование*), дополнительные количества бензина из нефтяного сырья (см. *Крекинг*), древесный уголь и деготь из древесины, ароматич. углеводороды из угля и нефти и др. Переработку топлива можно осуществлять в несколько ступеней: на первой перерабатывается собственно исходное природное топливо, на последующих методами Т. п. т. — уже вторичные продукты (напр., крекинг нефтяных погонтов).

Т. п. т. основана на свойстве органич. веществ разлагаться при нагревании. В ходе термич. разложения топлив могут быть выделены две основные ступени этого процесса: до 500° происходит первичное разложение органич. веществ без заметного изменения их строения и состав получаемых продуктов зависит от природы исходного топлива; выше 700° , независимо от строения исходного вещества, как вторичный процесс происходит ароматизация получаемых продуктов (см. *Пиролиз*); состав получаемых при этом продуктов нивелируется. Наряду с разложением вещества исходных топлив при их термич. переработке одновременно идет процесс конденсации, уплотнения части получаемых продуктов разложения, приводящий к образованию высококипящих продуктов сложного строения с повышенным мол. весом. Чем выше темп-ра Т. п. т., тем больше в продуктах переработки преобладают газы разложения и продукты конденсации (вплоть до графитизированного твердого остатка).

В общем виде процесс Т. п. т. может быть выражен след. схемой:



Ход и результаты процесса Т. п. т. зависят от природы использованного сырья, интенсивности и времени теплового воздействия, а также от условий осуществления процесса (катализаторы, химич. активная среда и др.).

Основные промышленные процессы Т. п. т. по роду используемого сырья и темп-ному уровню процесса приведены в табл. 1.

Процессы Т. п. т. могут изменяться созданием особых условий их проведения, так, напр.: а) необходимая темп-ра для получения ацетилена из метана может быть достигнута частичным сжиганием последнего в особых условиях (термоокислительный крекинг при 1500°); б) Лучшие выходы продуктов заданного качества м. б. получены при проведении крекинга в присутствии катализаторов и в среде водорода; в) каменные угли м. б. подвергнуты гидрогенизации *деструктивной* при темп-ре $400-560^\circ$ и под давлением H_2 до 700 атм.

Таблица 1

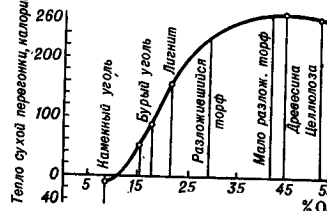
Сырье	Процесс
Углеводородные газы (природные и промышленные)	Получение олефинов при температуре 600° (см. Газы природные горючие), получение ацетилена при 1600°
Жидкие топлива: нефть, смолы и их фракции	Крекинг, Пиролиз
Древесина	Сухая перегонка древесины, начало процесса при 150°, завершение — выше 400° (см. Лесохимическое производство)
Торф, бурый уголь	Бертини́рование*, полукоксование
Каменный уголь	Полукоксование (500°), среднетемперное коксование (700—800°), коксование.
Сланцы	Полукоксование

* Бертини́рование проводится при 280—300° с целью обезвоживания и удаления балластных продуктов разложения (CO_2 и H_2O) из торфов и бурых углей; оно обеспечивает при дальнейшей переработке этих топлив получение из них газа, обогащенного углеводородами, с повышенной теплопроводностью и более ценного как сырья для химич. пром-сти. Этот процесс имеет подсобное значение, как стадия подготовки торфа или бурого угля; напр., в результате бертини́рования бурого угля содержание углерода в нем изменяется от 23 до 69%, водорода от 2 до 4 % и выше.

Подача тепла к сырью при его термич. переработке производится след. способами: 1) с внешним обогревом, когда греющий агент передает тепло сырью через стенку, отделяющую сырье от теплоносителя (трубчатые печи, камерные печи для сухой перегонки твердого топлива без доступа воздуха — см. Полукоксование,

разных видов твердого топлива приведены на диаграмме Штрахе (см. рисунок).

В последнее время значение приобретают связанные с Т. п. т. схемы энергохимич. его использования, к-рые преследуют цель возможно полной реализации не только потенциального тепла, заключенного в топливе, но и одновременное получение из него ценных газообразных и жидких продуктов для химич. и др. отраслей пром-сти. В основе



такого комплексного использования лежит предварительная Т. п. т. с получением бездымного твердого топлива, к-рое сжигается в энергетич. установках; образующиеся при этом газообразные продукты и смолы используют для синтеза различных продуктов, получения электроодного кокса, изоляционных материалов и др. целей. Технич. оформление этого способа предусматривает переработку измельченного топлива (для сокращения времени его прогревания). Распространение получает схема, в к-рой теплоносителем служит твердый остаток (полукокс), нагретый до темп-ры, достаточной, чтобы нагреть топливное сырье до заданной темп-ры.

Прогрессивность этого способа заключается в комбинировании Т. п. т. с крупными тепловыми электростанциями в виде энергогазохимич. комбинатов. Преимущество предлагаемых схем, по сравнению с полукоксованием, заключается в возможности регулирования процесса Т. п. т. с целью получения газов

Таблица 2

Время, сек	Получаемые продукты, м³/т								Выход, м³/т
	CO_2	CO	H_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2	C_3H_8	
1,8—2,7	56—71	27—43	18—36	11—22	2,4—2,7	1,1—1,4	1,9—7,3	1,4—2,4	121—187
5,0—5,3	87,7—88,7	29—30	53—58	20—24	2,9—3,8	1,8—2,5	6,8—10,1	3,9—5,0	208—228
40—50	109	55—60	88—98	41—46	13—15	1,7—3,1	15,4—18,2	4,2	340—344
Перегонка в алюминиевой реторте при 600°	81,0	21,9	31,7		35,2		5,2		175

и смолы заданного состава и качества. Как и в любом случае Т. п. т., при повышении темп-ры и времени ее воздействия изменяются количество и качество получаемых продуктов — увеличивается выход газа за счет H_2 , $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, C_mH_n , CO , снижается выход дегтя, увеличивается содержание ароматич. углеводородов (при 750—800° практически достигается полная ароматизация); выход фенолов резко падает. Влияние времени на выход в м³/т и состав газа Т. п. т. при 535° приведен в табл. 2. В табл. 3 дана зависимость состава газов от условий термич. переработки сланцев.

При термич. переработке твердых топлив большое влияние на качество получаемых продуктов оказывает принадлежность этих топлив к группе гумолитов (торф, бурый и каменные угли) или более богатых водородом (7—11%) сапропелитов (горючие сланцы, богхеды, сапропелиты) — см. *Ископаемое твердое топливо*. Для твердых топлив начальная темп-ра разложения тем выше, чем ниже содержание в них кислорода. Для торфа она равна 100°, для антрацита 380°. Тепловой эффект разложения самый высокий (260 ккал/кг) у древесины; он постепенно снижается при переходе к торфу и далее к углям и для каменных углей, содержащих 10% кислорода, он становится отрицательным. Высокий тепловой эффект разложения древесины позволил создать непрерывный процесс сухой перегонки ее без дополнительного подвода топлива. Необходимо только высушить древесину и подогреть до 100°, далее сухая перегонка идет за счет разложения древесины. Тепловые эффекты термич. разложения

Таблица 3

Способ переработки	Состав получаемого газа, об. %						Выход, м³/т
	CO_4	CO	H_2	C_mH_n	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	N_2	
Туннельная печь	24—29	6—7,5	5—6	10—14	25—40	5—10	30
Скоростной нагрев	4—5,5	9—10,5	13—16	24—25	24—26	20—21	35—46

Лит.: Аронов С. Г., Нестеренко Л. Л., Химия твердых горючих ископаемых, Харьков, 1960; Lowry H. H., [ed.], Chemistry of coal utilization, v. 2, N. Y.—L., 1945; У. 3, N. Y., 1963; Энерготехнологическое использование топлива, М., 1963 (Тр. энерг. ин-та им. Г. М. Кржижановского, вып. 4); Химическая и термическая переработка топлива, М., 1962 (Тр.

Ита горючих ископаемых; Гойсхрах Н. М., Куни А. М., Полуковское угля, М., 1953; Раковский В. Е., Общая химическая технология торфа, М.—Л., 1949.

Н. М. Курнаков.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ — совокупность экспериментальных методов определения температур фазовых превращений и подучения термич. характеристик экзотермич. и эндотермич. процессов.

1. Т. а. применяется в физико-химич. анализе при построении диаграмм состояния конденсированных систем.

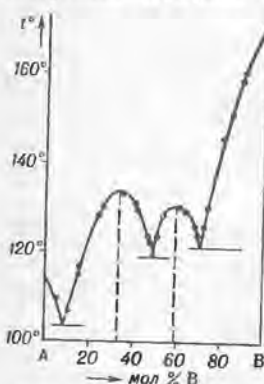


Рис. 1. Диаграмма плавления двойной системы антициан (А) — гидрохинон (В), построенная по данным, полученным визуально-микрометодом.

полученной таким методом, приведен на рис. 1. Визуально-политермич. метод, где за веществом наблюдают невооруженным глазом, а температуру определяют с помощью термопары, широко применяется для определения начала кристаллизации и конца плавления в солевых и органич. системах.

В этом случае под Т. а. понимают совокупность экспериментальных методов определения температуры, при к-рой в равновесной системе (при задании давления и состава) изменяется число фаз. В большинстве случаев используются как основные две группы методов: а) визуальные и б) «методы кривых нагревания и охлаждения».

а) При визуальных методах медленно нагревают или охлаждают вещество (сплав, расплав); невооруженным глазом или с помощью микроскопа замечают момент появления или исчезновения фазы и отмечают температуру, при к-рой это произошло. Пример диаграммы,

полученной таким методом, приведен на рис. 1. Визуально-политермич. метод, где за веществом наблюдают невооруженным глазом, а температуру определяют с помощью термопары, широко применяется для определения начала кристаллизации и конца плавления в солевых и органич. системах. Этот метод непригоден при исследовании систем, где фазы трудно отличить по внешнему виду. При наблюдении с помощью микроскопа фазы отличить легче, что хорошо видно при сравнении рис. 1 и 2 (белое поле на рис. 2 — гомогенный расплав, темные поля в нижней части препарата — эвтектич. смеси, по краям — кристаллы исходных веществ, в центре — кристаллы двух соединений).

Разработка современных оптич. приборов (где используется фазовый контраст, цветовая трансформация и т. д.) одновременно с разработкой нагревательных и охлаждающих столиков, применимых в очень широком интервале температур, напр. от -55° до



Рис. 2. Образец переменного состава в термич. трубе. Состав и темп-ра соответствуют с диаграммой плавления, изображенной на рис. 1.

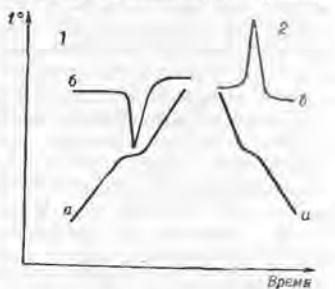
1500° , обеспечила значительное расширение области применения визуальных методов.

б) При использовании методов «кривых нагревания и охлаждения» о фазовом превращении судят по сопровождающему его тепловому эффекту. Принцип этих методов можно пояснить на примере самого простого из них. Нагревают вещество и измеряют его температуру через равные промежутки времени. Температуру вещества наносят на график как функцию от времени нагрева. Получается кривая нагревания.

Аналогично при охлаждении получают кривую охлаждения (рис. 3).

Если соблюден ряд условий опыта (см. ниже), получаются кривые, близкие к теоретическим. Так, если в веществе происходит безвариантное фазовое превращение (напр., плавление индивидуального вещества), то, в соответствии с *фаз правилом*, на кривых нагревания появляются горизонтальные участки. Моновариантное превращение характеризуется на кривых изломом — изменением крутизны кривой.

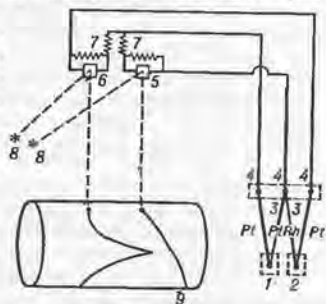
Рис. 3. Пример термограммы (гипотетич. вещество, в к-ром происходит безвариантное превращение). 1а, б — кривые нагревания (а — в координатах время — темп-ра образца, б — в координатах время — разность темп-р образца и эталона). 2а, б — кривые охлаждения (а — в координатах время — темп-ра образца, б — в координатах время — разность темп-р образца и эталона).



Широкое распространение получил дифференциальный метод Т. а. Образец и эталонное вещество, не имеющие фазовых превращений, нагревают или охлаждают в одинаковых условиях. С помощью автоматич. прибора записывают разность температур между ними, напр. как функцию от температуры образца или от времени нагревания (охлаждения). В последнем случае одновременно записывают обычную кривую. График полученной зависимости называется термограммой (рис. 3).

По кривой дифференциальной записи определяют момент фазового превращения и устанавливают, какому процессу — эндотермическому или экзотермическому, оно соответствует. Проектируя кривую дифференциальной записи на кривую простой записи или на ось температур, определяют температуру фазового превращения. Для автоматич. записи тер-

Рис. 4. Принципиальная схема записи на фоторегирующий прибор типа пирометра Курнакова: 1 — исследуемое вещество; 2 — эталонное вещество; 3 — платиново-родниковые термопары; 4 — холодные спай термопар; 5 — гальванометр для простой записи; 6 — гальванометр для дифференциальной записи; 7 — сопротивления; 8 — источник света; 9 — работающий барабан со светочувствительной бумагой.



мограммы разработано большое число приборов, в частности используются модификации пирометра Н. С. Курнакова — пирометр ФПК-55 (рис. 4) и др.

Чтобы получить с помощью методов Т. а. данные, близкие к равновесным, следует устранить градиент концентрации и температуры в исследуемом веществе, используя малые скорости нагревания, перемешивая расплав и т. д. Как показал опыт, очень часто реализуются метастабильные равновесия, в частности расплавы легко переохлаждаются. При построении диаграммы это является источником экспериментальных осложнений, для предотвращения к-рых принимаются разные меры, в частности вносятся затравка стабильной фазы.

Условием правильного построения диаграмм при пользовании методами Т. а. является надежное выявление всех фаз в системе. Поэтому, как правило, ис-

пользуют не один, а несколько методов. Так, запись термограмм сопровождаются исследованием микроструктуры сплавов и рентгенографич. исследованием. Очень полезно применение методов исследования образцов переменного состава, один из к-рых иллюстрируется рисунком 2.

2. **Термография** (дифференциальный термический анализ). Методы Т. а., основанные на автоматич. записи термограмм, получили общее признание, как высокочувствительные и надежные методы исследования и получения термич. характеристик самых различных процессов, сопровождающихся тепловыми эффектами. Термография ранее всего начала применяться для диагностирования минералов и горных пород. Было выяснено, что при соблюдении условий постоянства эксперимента (величина навески, скорость изменения температуры и т. д.) термограммы дают четкую характеристику минерала. Это связано с тем, что фазовые превращения (дегидратация, термич. диссоциация, полиморфные превращения и т. д.) у одного компонента механ. смеси не зависят от присутствия других компонентов. Запись в исследовании таких процессов ведется при большой скорости нагревания — 40°/мин. и более, т. к. равновесность в данном случае не важна, а характеристичность не связана прямо с равновесностью. На аналогичном принципе основано использование термографии для качественного анализа и идентификации отдельных химических соединений.

По термограмме, записанной в определенных условиях, можно судить о количестве выделяющегося и поглощаемого тепла и о скорости этого процесса. Поэтому термография применяется как метод определения кинетич. и термодинамич. параметров фазовых превращений и химич. реакций.

Под дифференциальным Т. а. часто (особенно за рубежом) подразумевают еще более широкое понятие, а именно — совокупность инструментальных методов, основанных на автоматич. записи различных физич. свойств вещества при нагревании и охлаждении. Сюда поэтому включают dilatometriю (запись изменения линейного размера или объема образца), термогравиметрию (запись изменения веса образца) и т. д.

Лит.: 1. Термический анализ при построении диаграмм систем: Аносов В. Я., Погодин С. А., Основы начала физико-химического анализа, М.—Л., 1947; Юм-Розери В. [и др.], Диаграммы равновесия металлических систем, пер. с англ., М., 1956, с. 120—91; Лозинский М. Г., Высокотемпературная металлография, М., 1956; Векшинский С. А., Новый метод металлографического исследования сплавов, М., 1947; Эйхерт В., Физическая химия силикатов, М., 1962, с. 360; Kofler L., Kofler A., Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, Innsbruck, 1954; 2. Термография, дифференциальный термический анализ: Курнаков Н. С., Новая форма регистрирующего пирометра, Избранные труды, т. 1, М., 1960, с. 201—12; Берг Л. Г., Николаев А. В., Роде Е. Я., Термография, М.—Л., 1944; Труды Первого совещания по термографии, М.—Л., 1955; Труды Второго совещания по термографии, Казань, 1961; Берг Л. Г., Введение в термографию, М., 1961; Цветкова А. И., Пилова Г. О., О III Всесоюзном совещании по термографии, Изв. АН СССР. Сер. геол., 1963, № 2; Цветкова А. И., Вальсхана Е. И., Пилова Г. О., Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов, М., 1964; Топор Н. Д., Дифференциально-термический и термовесовой анализ минералов, М., 1964; Пилова Г. О., Введение в теорию термического анализа, М., 1964; Wendlandt W., Thermal methods of analysis, N. Y., 1964. С. П. Ноженников.

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ (ТГ) — один из методов исследования, в к-ром по изменению веса нагреваемого вещества в зависимости от темп-ры или времени судят о его превращениях и составе промежуточных соединений. Различают статическую (изотермическую) и динамическую (политермическую) ТГ. В первом случае вследствие изменения веса вещества в зависимости от времени выдерживания в обычных термостатированных печах при постоянных, заранее заданных темп-рах, получают кривые: потеря веса в % — время

(изотермы). Взвешивание ведут обычно через определенные промежутки времени до постоянного веса вещества при каждой темп-ре. Равновесные данные пересчитывают на состав и наносят на диаграмму состав — темп-ра.

К изотермич. ТГ относят также изобарные кривые, в к-рых изменение веса вещества в зависимости от времени (изотермы) получают при постоянном давлении выделяемого веществом газа или пара (напр., для гидратов в эксикаторах над р-рами серной к-ты с различным, заранее заданным давлением пара). Опыты ведут до достижения постоянного веса вещества при каждом заданном давлении. Равновесные данные пересчитывают на состав и наносят на график в координатах: давление — состав. Такие кривые наз. тензиметрическими. Пользуясь изотермич. ТГ получают данные об образовании промежуточных соединений постоянного или переменного состава.

При политермич. ТГ регистрацию веса вещества проводят непрерывно в процессе его нагревания. Кривые веса вещества в зависимости от темп-ры (термогравиметрич. кривые) пересчитывают на содержание летучего компонента (т. е. на состав) тоже в зависимости от темп-ры и наносят на график. Такие кривые наз. политермами. Ввиду того, что в этом случае нагревают не до постоянного веса при каждой температуре, политермы не отвечают равновесным данным и температуры по сравнению с последними обычно более или менее завышены. Однако эти кривые полностью отражают поведение соединения или системы при нагревании и дают возможность установить не только число, но и состав промежуточных соединений.

К политермич. ТГ относится также дериватный термогравиметрич. метод, в к-ром записывают производную от термогравиметрич. кривой, показывающую скорость изменения веса вещества при его нагревании. Дериватные термогравиметрич. кривые для процессов, сопровождающихся изменением веса вещества, по внешнему виду схожи и соответствуют дифференциальным термограммам этого вещества. Дериватная ТГ применяется обычно одновременно с политермическим ТГ и дифференциальным термическим анализом (ДТА).

Для непрерывной регистрации веса нагреваемого вещества разработан ряд термогравиметрич. установок, состоящих в основном из термовесов, запишывающих устройств и электрич. тигельных или трубчатых печей. Термовесы (торзионные или слегка измененные аналитич. весы), помещают чаще всего над печью, причем находящийся в печи сосуд с небольшой (обычно до 1 г) навеской прикрепляют очень тонкой (меньше 0,3 мм) кварцевой или платиновой нитью к одному из плеч коромысла аналитических или рычагу торзионных весов. Для непрерывной автоматич. записи веса применяют электронный потенциометр (ЭПП-09) или пирометр Курнакова. В последнем случае световой зайчик, отраженный от зеркала, жестко прикрепленного к коромыслу весов, попадая на фотобумагу на барабанах, регистрирует показания весов.

В установках для дериватной ТГ печь располагают над одним из плеч коромысла весов, на к-ром жестко укреплен фарфоровая трубка с термпарой и с тиглем с исследуемым веществом. Ко второму плечу коромысла весов подвешен постоянный магнит с индукционной катушкой. При изменении веса магнит меняет положение и изменяет силу тока в катушке. Движение магнита, а следовательно, и ток в катушке соответствуют и пропорциональны скорости изменения веса. Последняя регистрируется на фотобумаге чувствительным зеркальным гальванометром, подключенным в цепь катушки. Этим путем записывается производная (дериватная) кривая изменения веса (скорость). Для параллельной фотозаписи обычной термогравиметрич. кривой на стрелке весов укрепляют зеркальце с линзой т. обр., чтобы световой зайчик от осветителя при движении коромысла записывал на той же фотобумаге обычную термогравиметрич. кривую.

Целесообразно записывать одновременно и для той же навески (что весьма важно) дифференциальную термограмму (см. Термический анализ). Для этой цели рядом с тиглем с исследуемым веществом помещают второй тигель с эталоном, не претерпевающим изменений при нагревании. Термпару в этом случае подключают к третьему зеркальному гальванометру по комбинированной схеме. Запись обычной темп-рной кривой производится от четвертого гальванометра.

На точность результатов термогравиметрич. исследований влияют: 1) конвекция воздуха в печи, для избежания к-рой уменьшают печное пространство и зазор между печью и изложницей с сосудом для навески или заполняют это пространство инертным материалом (фарфоровые бусы или шарики, окись магния и др.); 2) уменьшение плотности газовой среды, окружающей образец в процессе нагревания, что дает небольшое (несколько миллиграммов) кажущееся увеличение его веса; для устранения этой ошибки уменьшают навеску вещества и объем тигля или проводят холостой опыт с инертным веществом и пустым тиглем для введения соответствующей поправки; эффект этот зависит от мол. веса газа, в к-ром ведут нагревание, и от величины отверстия в крышке применяемой изложницы; 3) нагревание весов, если они недостаточно хорошо изолированы от печи; во многих конструкциях печь помещают в виде колокола над одним из плеч коромысла весов, на к-ром жестко укрепляется устройство, поддерживающее тигель с навеской; 4) неллинейный нагрев печи; для равномерного нагревания печи используют потенциал-регуляторы, устройства с часовыми механизмами, автотрансформаторы с редукторами и моторчиками Уаррена и др.; 5) при прѣдвѣнии опытов с открытой печью в широком незаполненном тигле могут получаться ложные результаты из-за нарушения контакта с термопарой. Наиболее правильные и четкие кривые получаются при нагревании в атмосфере выделяющегося газа при его давлении ок. 1 атм. Это легко достигается применением вместо тигля высокой узкой (кварцевой) пробирки и соответствующей узкой изложницы с крышкой. Отверстие в крышке для ввода термопары должно быть мало.

Термогравиметрич. исследование редко применяют в чистом виде. Как правило, оно входит в комплекс физико-химич. наблюдений. Особенно целесообразно его сочетание с дифференциальным термич. анализом, позволяющим одновременно и для одной и той же навески проводить наблюдения за потерей веса, указывающего на состав промежуточных соединений, и сопровождающими нагревание тепловыми эффектами, отмечающими также и те процессы, к-рые не сопровождаются потерей веса (плавление, кристаллизация, полиморфные превращения и др.). Дериватная ТГ дает возможность четко разграничивать малые и близкорасположенные эффекты. ТГ иногда комбинируют с термогазоволюметрией, с изучением электропроводности или электросопротивления образцов, с dilatометрич. измерениями и др. Для керамич. образцов измеряют, кроме того, их усадку, а при изучении катализаторов параллельно с ТГ и дифференциальным термич. анализом определяют поверхность образцов.

Легкость и быстрота получения результатов, возможность их количественной оценки, а также указания на наличие, число и состав промежуточных соединений делают ТГ ценным методом исследования минералов, руд, глин, окислов, сульфидов и сульфатов, галогенидов, соединений редких элементов, катализаторов, керамич. материалов, комплексных соединений, перхлоратов и многих других веществ.

Лит.: Цветков А. И., Виталь Д. А., Тельтов М. Ю., Изв. АН СССР, серия геол., 1955, № 5, 97; Келер Э. К., Кузнецов А. К., ДАН СССР, 1953, 88, № 6, 1031; Роде Е. Я., Усп. химии, 1936, 5, вып. 7—8, 998; Ж. неорг. химии, 1958, 3, вып. 10, 2323; Berg J. G., Введение в термографию, М., 1961; Duval C., Inorganic thermogravimetric analysis, Amst.—[a. o.], 1953; Erdelyi L., Paulik F., Paulik J., Acta chim. Acad. scient. hung., 1956, 10, 61.

Е. Я. Роде.

ТЕРМОГРАФИЧЕСКИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ — см. Фотографические светочувствительные материалы.

ТЕРМОГРАФИЯ — см. Термический анализ.

ТЕРМОДИНАМИКА — наука, изучающая переходы энергии из одной формы в другую и от одной

части системы к другой в различных процессах, а также направление и пределы самопроизвольного течения самих процессов в данных условиях. Классическая (феноменологическая) Т. исходит из ряда основных положений, подтверждающихся опытными данными, и не использует при этом никаких представлений о молекулярном строении вещества, в отличие от статистической термодинамики. К этим положениям относятся прежде всего первый закон термодинамики, являющийся частным случаем наиболее общего закона сохранения и превращения энергии, и второй закон термодинамики, устанавливающий существование энтропии, а также третий закон термодинамики, описывающий поведение термодинамич. систем вблизи абсолютного нуля темп-ры и имеющих более узкое значение в классической Т. Кроме того, иногда называют нулевым законом Т. положение о том, что тепловое равновесие характеризуется равенством темп-ры во всех точках системы. Термодинамич. законы, равно как и основные понятия, с к-рыми имеет дело Т. (температура, давление), применимы лишь к макроскопич. системам, т. е. к системам, к-рые состоят из достаточно большого числа частиц.

Исторически Т. возникла как учение о взаимопревращениях теплоты и механич. работы (механич. теория тепла). Толчком к созданию Т. послужило развитие теплотехники и, в частности, изобретение паровой машины в конце 18 в. Однако значительную роль в создании Т. сыграли многие более ранние открытия в естествознании, в т. ч. изобретение термометра (Галилей, 1592), создание первых температурных шкал (Бойль, 1695, Цельсий, 1742), введение понятий о теплоте и так наз. скрытых теплотах — теплоте плавления и теплоте испарения (Блек, 1760—62), и, наконец, установление газовых законов. Непосредственно к открытию первого закона Т. привели опыты Румфорда (1798), к-рый наблюдал выделение большого количества теплоты при сверлении пушечного ствола, и гл. обр. исследования Майера (1841—42) и Джоуля (1843) по установлению принципа эквивалентности между работой и теплотой и измерению механич. эквивалента теплоты. Основой второго закона Т., сформулированного Клаузиусом (1850) и Томсоном (Кельвином) (1851), послужил труд Карно (1823) «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу», в к-ром впервые был дан анализ работы идеальной тепловой машины (см. Карно цикл). Т. обр., Т. как наука сформировалась в середине 19 в. В последующем важнейшими этапами в развитии Т. явились создание общей теории термодинамич. равновесия (Гиббс, 1875—78) и открытие третьего закона Т. (Нернст, 1906). Параллельно расширялись области применения термодинамич. законов в различных областях науки и техники.

В частности, к технич. приложениям Т. относится т. наз. техническая Т., к-рая дает теоретич. обоснование принципов конструирования и эксплуатации различных тепловых машин и аппаратов, в т. ч. двигателей внутреннего сгорания, реактивных двигателей, газовых турбин, паросиловых установок, холодильных машин и т. п. Использование термодинамич. метода играет важную роль также в развитии металлургич. процессов. Особенно плодотворные результаты дает приложение Т. к различным разделам физики и химии (см. Термодинамика химическая, Физико-химический анализ, Термодинамика необратимых процессов, Фаз правило, Равновесие химическое, Растворы, Переходное состояние метод и т. д.). Дальнейшее развитие Т. происходит в направлении более логического ее обоснования с помощью математич. методов (аксиоматика Т.). Одним из наиболее

перспективных приложений Т. является т. наз. релятивистская Т., в к-рой, с точки зрения теории относительности, рассматривается влияние на термодинамич. свойства относительного равномерного движения двух систем, а также гравитационного поля. Не менее интересными оказываются также приложения нек-рых основных термодинамич. соотношений к теории информации.

Лит.: Кричевский И. Р., Понятия и основы термодинамики, М., 1962; Lewis G. N., Randall M., Thermodynamics, 2 ed., N. Y.—[a. o.], 1961; Вазаров И. П., Термодинамика, М., 1961; Кинан Дж., Термодинамика, пер. с англ., М., 1963; Зоммерфельд А., Термодинамика и статистическая физика, пер. с нем., М., 1955; Леонтович М. А., Введение в термодинамику, 2 изд., М.—Л., 1952.

В. С. Юнгман.

ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ устанавливает основные термодинамич. соотношения между свойствами системы, находящейся в неравновесном состоянии. Свойства такой системы в общем случае являются функциями пространственных координат и времени, и основные уравнения Т. н. п. обычно даются в форме локальных уравнений, т. е. для одной точки пространства в один момент времени. Выводы Т. н. п. имеют большое практич. значение, поскольку необратимость является характерной особенностью реальных физич. и химич. процессов.

Понятие необратимости было введено в термодинамику Клаузиусом (1850), к-рый установил, что в адиабатически изолированной системе необратимые процессы протекают с возрастанием энтропии (см. *Второй закон термодинамики*). Впервые термодинамич. рассмотрение необратимых процессов было проведено Томсоном (Кельвином) (1854) при исследовании термоэлектрич. явлений. Однако как самостоятельная дисциплина Т. н. п. возникла только в 40-х гг. 20 в. (Мейкснер, Пригожин), и она находится в настоящее время в стадии интенсивного развития.

Основным уравнением Т. н. п. является уравнение баланса энтропии, к-рое получается на основании второго закона термодинамики и т. наз. уравнений сохранения массы, энергии и импульса, представляющих *первый закон термодинамики* в Т. н. п. Уравнение баланса энтропии выражает изменение энтропии S на единицу объема в единицу времени t следующим образом:

$$\rho \frac{dS}{dt} = -\operatorname{div} J_s + \sigma$$

В этом уравнении $\rho = \sum_{k=1}^n \rho_k$, где ρ_k — плотность (т. е.

масса на единицу объема) компонента k системы, состоящей из n компонентов, J_s — поток энтропии и σ — интенсивность источника энтропии. Поток энтропии выражается через поток тепла J_q и диффузионный поток массы J_k уравнением

$$J_s = \frac{1}{T} \left(J_q - \sum_{k=1}^n \mu_k J_k \right)$$

где μ_k — химический потенциал компонента k . Величина σ характеризует собственно необратимость, к-рую создает нек-рый источник энтропии в системе, причем всегда $\sigma \geq 0$, т. е. энтропия может только возникать, но не уничтожаться. В общем виде можно записать:

$$\sigma = \frac{1}{T} \sum_i J_i X_i$$

т. е. представить интенсивность источника энтропии как сумму произведений двух сомножителей, одним из к-рых является поток J_s (тепла, массы, электричества, импульса), а другим — т. наз. обобщенная термодинамич. сила X_i , пропорциональная градиенту интенсивной величины (температуры, давления, электрич. или химич. потенциала, концентрации).

При малых отклонениях системы от термодинамич. равновесия потоки J_i могут быть представлены в виде линейных функций обобщенных термодинамич. сил X_i :

$$J_i = \sum_{k=1}^n a_{ik} X_{ik}$$

Уравнения этого типа наз. феноменологич. уравнениями, а величины a_{ik} — феноменологическими, или кинетич. коэффициентами. Согласно соотношениям взаимности Онзагера-Казимира, для феноменологич. коэффициентов имеет место связь, выражаемая уравнениями $a_{ik} = a_{ki}$ (или, в ряде случаев, $a_{ik} = -a_{ki}$).

Примерами простейших феноменологич. уравнений могут служить закон теплопроводности Фурье, в к-ром поток тепла пропорционален градиенту темп-ры, и закон диффузии Фика, в к-ром поток массы пропорционален градиенту концентрации. В общем случае каждый поток является функцией нескольких обобщенных сил. Примерами таких сложных явлений могут служить явление возникновения потока вещества при наличии градиента температур (*термодиффузия*) и обратное явление, состоящее в появлении теплового потока при наличии градиента концентраций (эффект Дюфура), явление выделения тепла (дополнительно к Джоулеву теплу) при прохождении электрич. тока в системе, характеризующейся градиентом температур (эффект Томсона), ряд гальваномагнитных и термомагнитных эффектов, а также *электрокинетические явления*.

Основные положения Т. н. п., также как и в случае классич. термодинамики, могут быть выведены методами статистич. механики. Кроме того, для газобразных систем в Т. н. п. с успехом применяются методы, развитые на основе точной кинетич. теории газов.

Лит.: Гроот С. де, Мазур П., Неравновесная термодинамика, пер. с англ., М., 1964; Зоммерфельд А., Термодинамика и статистическая физика, пер. с нем., М., 1955; Пригожин И., Неравновесная статистическая механика, пер. с англ., М., 1964.

В. С. Юнгман.

ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКАЯ — раздел термодинамики, являющийся в то же время разделом физич. химии, посвященный изучению зависимостей термодинамич. свойств различных веществ от их состава, строения и условий существования, а также термодинамич. рассмотрению явлений, относящихся к области химии. К этим явлениям относятся химич. реакции и фазовые переходы (растворение, испарение и кристаллизация чистых веществ и растворов и обратные им процессы), адсорбция и т. д. Важнейшими направлениями развития Т. х. являются термохимия, учение о химических и фазовых равновесиях, учение о растворах, в частности растворах электролитов, теория электродных процессов, термодинамика поверхностных явлений и др.

В основе Т. х. лежат общие положения и выводы термодинамики. *Первый закон термодинамики* служит основой *термохимии*, и основной закон термодинамики — *Гесса закон* — является важнейшим его следствием. Предметом термодинамики служит изучение *теплотемп-ностей* различных веществ и тепловых эффектов химич. реакций и различных физико-химич. процессов. Закон Гесса дает возможность определять тепловые эффекты расчетным путем, не прибегая к дорогостоящим и не всегда доступным экспериментальным определениям. При таких расчетах большую роль играют *теплоты образования* рассматриваемых веществ, т. к., зная теплоту образования каждого из веществ, участвующих в данной реакции, легко рассчитать ее тепловой эффект. Для органич. реакций подобную же роль играют и *теплоты сгорания*. Современные справочные издания содержат данные о теплотах образования или теплотах сгорания для

нескольких тысяч различных веществ. Это дает возможность чисто расчетным путем определять тепловые эффекты для многих десятков тысяч химич. реакций. Первый закон термодинамики лежит в основе также и Кирхгофа уравнения, к-рое выражает зависимость теплового эффекта химич. реакций и различных физико-химич. процессов от темп-ры и дает возможность, зная тепловой эффект процесса при одной темп-ре, рассчитать значение его при другой темп-ре, если известны теплоемкости веществ, участвующих в реакции.

Второй закон термодинамики лежит в основе всего учения о равновесиях. Применение его к изучению химич. реакций было впервые введено в работах Дж. Гиббса (1876—78), А. Горстмана (1876), А. Л. Поттылины (1880), Г. Гельмгольца (1882), Я. Вант-Гоффа (1883) и А. Ле Шателье (1883). Второй закон дает возможность определять направление, в к-ром в данных условиях может самопроизвольно (т. е. без затраты работы извне) совершаться взаимодействие в рассматриваемой системе. Он дает метод определения предела такового (самопроизвольного) течения процесса, т. е. положения равновесия. Второй закон позволяет определять, как изменение внешних условий (темп-ры, давления и пр.) влияет на положение равновесия и, следовательно (что особенно важно в практич. отношении), какими должны быть эти внешние условия, чтобы данный процесс мог совершаться самопроизвольно в нужном направлении и в оптимальной степени. Для определения всех этих характеристик процесса применяются термодинамич. функции, различные в зависимости от формы осуществления процесса. Наряду с *энтропией* S , через изменение к-рой наиболее просто характеризуются процессы, происходящие в изолированных системах, в Т. х. широко применяются и другие термодинамич. функции, дающие аналогичные характеристики процессов при других формах их проведения, в частности при постоянной темп-ре и постоянном давлении или объеме. Эти функции следующие:

1. Изобарно-изотермич. потенциал (энергия Гиббса) Z (или G), применяющийся при рассмотрении процессов, происходящих при постоянных темп-ре и давлении. Его называют проще изобарным потенциалом, а также свободной энергией Гиббса или свободной энтальпией. Он определяется соотношением:

$$Z = H - TS \quad (1)$$

где H — энтальпия системы (см. *Термодинамические потенциалы*). Изменение изобарно-изотермич. потенциала для процессов, происходящих при постоянной темп-ре, определяется соотношением:

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

2. Изохорно-изотермич. потенциал (энергия Гельмгольца) F (или A), применяющийся при рассмотрении процессов, происходящих при постоянных темп-ре и объеме. Его называют проще изохорным потенциалом, а также свободной энергией Гельмгольца. Он определяется соотношением:

$$F = U - TS \quad (3)$$

где U — внутренняя энергия системы. Изменение изохорно-изотермич. потенциала для процессов, происходящих при постоянной темп-ре, определяется соотношением:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (4)$$

При постоянных темп-ре и давлении самопроизвольное течение процесса возможно только в направлении, к-рому отвечает уменьшение Z , и пределом такого течения процесса, т. е. условием равновесия, служит достижение минимального значения этого потенциала. При постоянных темп-ре и объеме аналогичные усло-

вия выражаются через изменение F . Из этих общих соотношений выводятся более конкретные условия для частных групп процессов. Так, для гомогенных химич. реакций выводятся *действующих масс закон*, выражающий соотношение между концентрациями участвующих в реакции веществ при равновесии, а также *изотермы реакции уравнение*, характеризующее направление самопроизвольного течения данного конкретного химич. процесса при заданных концентрациях реагирующих веществ и выражающее величину максимальной работы процесса.

Гиббсом было показано, что для любых фазовых переходов (растворение, испарение, плавление и пр.) самопроизвольный переход к.-н. вещества из одной фазы в другую возможен только в направлении выравнивания *химических потенциалов* данного вещества в этих фазах, причем самопроизвольно он может переходить только из фазы с большим потенциалом в фазу с меньшим. Равновесие достигается при одинаковом значении химич. потенциала данного вещества во всех фазах системы, причем это условие распространяется на все компоненты, составляющие данную систему. Из этих условий выводится *фаз правило*, выражающее соотношение между числом независимых компонентов, числом фаз и вариантноностью системы.

Для расчетов химич. равновесий (как в гомогенных, так и в гетерогенных системах) большое значение приобрели т. наз. *стандартные состояния* веществ. Для веществ, находящихся в кристаллич. или жидком состояниях, в качестве стандартного обычно принимают состояние их при данной темп-ре при давлении $p=1$ атм, а для веществ в газообразном состоянии — их состояние при данной темп-ре и при парциальном давлении, равном одной атмосфере (точнее при активности, равной единице). Для таких состояний веществ, участвующих в реакции, константа равновесия K связывается с изменением соответствующего потенциала простым соотношением:

$$\begin{aligned} \Delta Z^\circ &= -RT \ln K \\ \Delta F^\circ &= -RT \ln K \end{aligned} \quad (5)$$

(индекс° указывает на стандартное состояние).

Для расчетов химич. равновесий большое значение имеет *третий закон термодинамики* и связанный с ним *Планка постулат*. Эти важные соотношения были открыты в результате изучения теплоемкостей в области темп-р, близких к абс. нулю. На основе этих положений достигнута возможность определять энтропию веществ чисто термодинамич. (калориметрическим) путем — измерением теплоемкостей для всего интервала темп-р (от близких абс. нулю до интересующей темп-ры) и измерением тепловых эффектов всех фазовых переходов, встречающихся в этом интервале. Зная энтропию каждого из веществ, участвующих в данной реакции, легко рассчитать изменение энтропии в этой реакции, как разность между энтропией конечных продуктов и исходных веществ, $\Delta S = S_2 - S_1$. Пользуясь тепловым эффектом реакции, можно по уравнению (2) или (4) определять изменение изобарного и изохорного потенциалов и, следовательно, по уравнению (5) и константу равновесия K .

Таким образом, можно определять равновесие в химич. реакции на основе лишь калориметрич. измерений, не измеряя непосредственно самого равновесия, что для нек-рых реакций весьма затруднительно. В настоящее время калориметрич. определения различного рода служат важнейшим источником получения данных о термодинамич. свойствах разных веществ и параметрах химич. реакций, в т. ч. и о константах равновесия. Конечно, и прямые определения равновесия, и измерения электродвижущих сил, и другие методы сохраняют свое значение. В последнее время для определения констант равновесия и других

параметров реакций начали успешно использовать и масс-спектрометрич. метод. Определяя равновесные концентрации реагирующих веществ при разных темп-рах, получают возможность рассчитать основные термодинамич. параметры реакции.

Очень важным источником данных о термодинамич. свойствах различных веществ служат методы *статистической термодинамики*, к-рые дают возможность расчета этих величин из данных, характеризующих структуру молекул (спектральных данных и др.), т. е. путем, совершенно независимым от описанного выше калориметрич. метода. Хорошее согласие значений энтропии данного вещества, полученных этими двумя методами, явилось надежным подтверждением правильности их обоих. Подобным же образом статистич. методы используются для определения *теплоты* веществ, а также изменения энтальпии, изобарного потенциала (и соответственно других функций) с темп-рой. Невозможность определения внутренней энергии веществ U_0 при $T=0^\circ\text{K}$ и ее изменений при реакции лишает возможность использовать этот путь для определения ΔH , ΔZ реакции (и константы равновесия в ней) без привлечения данных, получаемых другими методами. Сочетание методов статистич. термодинамики с машинной техникой расчетов привело к быстрому росту фонда данных о термодинамич. свойствах разных веществ для широкого интервала темп-р. Однако применение этих методов ограничивается большей частью только веществами с не слишком сложными молекулами и только для газообразного состояния. В особенности широкое использование методы статистич. термодинамики приобрели при исследовании химич. процессов и свойств веществ при высоких и очень высоких темп-рах, т. к. использование других методов для этих условий часто встречает большие трудности.

Большое значение имеет и то, что статистич. методы расчета термодинамич. функций, и в частности энтропии, отчетливее выявляют физич. смысл зависимости этих величин от состава и строения химич. веществ и от внешних условий их существования. Можно показать, что эти термодинамич. функции отражают в совокупности влияние всех особенностей состава и внутреннего строения веществ и влияние внешних условий существования. Применяя термодинамич. метод, мы по существу учитываем все эти влияния, но только учитываем их в совокупной форме, не раскрывая в отдельности влияние той или другой особенности строения, что в наше время еще недоступно даже для большей части простейших случаев химич. реакций.

В результате использования всех указанных методов определения термодинамич. свойств различных веществ в Т. х. накоплен обширный фонд соответствующих данных, к-рый дал возможность установить закономерности изменения значений рассматриваемой функции в зависимости от изменения химич. состава и строения молекул. Это привело к возможности оценивать недостающие значения на основе данных для других веществ. Такие методы сравнительного расчета в наиболее изученных вариантах приводят к вполне надежным результатам, к-рые и включаются в основные справочные издания.

Описанные два направления Т. х. — термохимия и термодинамика химич. реакций — являются важнейшими ее разделами, и они получили наиболее широкое развитие и применение. Выводы и методы их используются как в различных смежных отраслях знания — физике, астрофизике, химии, технологии, теории металлургич. процессов, геологии, биологии и др., так и при решении различных проблем прикладного характера, в частности проблем, важных для различных производств химич., металлургич., топ-

ливной и других отраслей пром-сти. Ряд важнейших современных произ-в этих отраслей пром-сти (синтезы аммиака, метанола и др.) получил промышленное осуществление на основе использования результатов термодинамич. изучения этих процессов.

Из других направлений Т. х. важнейшее значение имеет термодинамика фазовых переходов в чистых веществах и *растворах*.

Лит.: Гиббс Д. В., Термодинамические работы, пер. с англ., М.—Л., 1950; Герасимов Я. И. [и др.], Курс физической химии, т. 1, М.—Л., 1963; Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А., Физическая химия, М., 1964; Кричевский И. Р., Понятия и основы термодинамики, М., 1962; Киреев В. А., Курс физической химии, 2 изд., М.—Л., 1956; Карапетьянц Х. М., Химическая термодинамика, 2 изд., М.—Л., 1953; Ван-дер-Ваальс И. Д., Констам Ф., Курс термостатики, пер. с нем., ч. 1—2, М., 1936; Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Шахов А. С., Химическая термодинамика в цветной металлургии, т. 1—4, М., 1960—64; Гурвич Л. В. [и др.], Термодинамические свойства индивидуальных веществ, отв. ред. В. П. Глушко, т. 1—2, М., 1962; Брицке Э. В. [и др.], Термические константы неорганических веществ, М.—Л., 1948; Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, под ред. М. Д. Тиличева, вып. 1—5, М.—Л., 1945—54; Вукчало вич М. П. [и др.], Термодинамические свойства газов, М., 1953; Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (рекомендуемые значения), под ред. В. М. Татевского, М., 1960; Карапетьянц Х. М., Карапетьянц М. Л., Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ, М., 1961; Lewis G. N., Randall M., Thermodynamics, 2 ed., N. Y.—[a. o.], 1961; Rossini F. D., Chemical thermodynamics, N. Y.—L., 1950; Schottky W., Ulich H., Wagner C., Thermodynamik, B., 1929; Rossini F. D. [a. o.], Selected values of chemical thermodynamic properties, Washington, 1952; Rossini F. D. [a. o.], Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds, Pittsburgh, 1953.

В. А. Киреев.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

функции состояния системы, убыль к-рых в равновесных процессах, происходящих при постоянных значениях двух соответствующих параметров системы (T и V , или T и p , или S и V , или S и p и др.), равна полной работе, произведенной системой, за вычетом работы против внешнего давления.

Важнейшими Т. п. являются следующие четыре функции: (1) внутренняя энергия системы U в условиях, когда система находится при постоянном объеме V и при постоянном значении энтропии S , причем

$$dU \leq TdS - p dV$$

(2) энтальпия системы H в условиях, когда постоянны давление p и энтропия S , причем

$$dH \leq TdS + V dp$$

(3) изохорно-изотермич. потенциал (сокращенно = *изохорный потенциал*) F в условиях, когда постоянны объем V и темп-ра T , причем

$$dF \leq -S dT - p dV$$

(4) изобарно-изотермич. потенциал (сокращенно = *изобарный потенциал*) Z в условиях, когда постоянны давление p и темп-ра T , причем

$$dZ \leq -S dT + V dp$$

Во всех этих соотношениях знак равенства относится к равновесным условиям проведения процесса, а знак неравенства — к необратимому протеканию его. Т. к. при постоянстве указанных параметров правая часть каждого из этих равенств обращается в нуль, то критерием равновесия при постоянных V и S служит условие $dU=0$, при постоянных p и S — условие $dH=0$, при постоянных V и T — условие $dF=0$ и при постоянных p и T — условие $dZ=0$. Подобно этому, критерием необратимости процесса и, следовательно, возможности самопроизвольного течения его, при тех же постоянных параметрах служит отрицательное значение указанных дифференциалов — $dU < 0$ (при постоянных V и S), $dH < 0$ (при постоянных p и S) и т. д. В таких случаях значения соответствующих

Т. п. убывают и при достижении ими минимального значения процесс становится равновесным (при условии постоянства указанных параметров). Химич. реакция наиболее часто осуществляется при постоянных p и T или при постоянных V и T . Поэтому из названных Т. п. наибольший интерес в рассматриваемом отношении представляют изобарный потенциал Z и изохорный потенциал F . Оба они в простой форме связываются с константой равновесия реакции (см. *Равновесие химическое и Термодинамика химическая*).

Терминология и обозначения в отношении этих двух функций еще не стабилизировались. Обе они (в работах разных авторов) наз. свободной энергией и обозначаются через F , причем иногда термин уточняют — «свободная энергия при постоянном объеме» и «свободная энергия при постоянном давлении». Для последней пользовались также термином «свободная энтальпия». Применяемые здесь термины и обозначения рекомендованы Комитетом технич. терминологии АН СССР (1948), когда еще не была достигнута унификация их в международном масштабе. XVIII конгресс ЮПАК (IUPAC) (1961) рекомендовал термин «энергия Гельмгольца» (Helmholtz energy) и символ $A(=U-TS)$ для функции, назыв. здесь изохорный потенциалом, и термин «энергия Гиббса» (Gibbs energy) и символ $G(=H-TS)$ для функции назыв. здесь изобарный потенциалом.

Т. п. являясь *характеристическими функциями*, т. е. такими функциями состояния системы, посредством к-рых, а также их производных могут быть выражены термодинамич. свойства системы.

В. А. Киреев.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СТЕПЕНИ СВОБОДЫ — параметры состояния равновесной системы (температура, давление, концентрация и др.), к-рые можно в нек-рых пределах изменять произвольно, не вызывая этим изменения числа или вида фаз системы. В учении о химич. и фазовых равновесиях большую роль играет величина — число Т. с. с., наз. иначе вариантноностью системы. В системе, состоящей из жидкости и ее насыщенного пара, можно изменять (в известных пределах) как температуру, так и давление, не вызывая этим исчезновения которой-нибудь из фаз или появления новой. Но только один из этих параметров состояния может изменяться независимо; изменением его строго определяется изменение и другого, т. к. при каждой температуре равновесию отвечает определенное давление, и наоборот. Поэтому изменение второго фактора не является произвольным и такая система обладает только одной Т. с. с. Какой из этих двух параметров существования принять как независимую переменную определяется постановкой вопроса или природой рассматриваемой зависимости (см. *Фаз правило*).

В. А. Киреев.

ТЕРМОДИФФУЗИЯ — диффузионный процесс, обусловленный разностью темп-р; возникает в газовой смеси (или жидком р-ре), помещенной между горячей и холодной стенками. Т. приводит к нарушению однородности смеси: один компонент (обычно тяжелый) концентрируется у холодной стенки, а другой — у горячей.

Явление Т. было открыто еще в середине 19 в., но лишь в последние годы Т. нашла практич. применение для разделения изотопов легких и тяжелых элементов. Термодиффузионными методами достигнуто четкое разделение изотопов углерода, азота, кислорода, хлора, неона, криптона и урана, а также частичное — водорода, гелия и др.

Принцип Т. показан на рис. 1. Разделяемая смесь находится между горячей и холодной вертикальными стенками. У стенок возникают конвекционные токи — восходящий вдоль горячей стенки и нисходящий вдоль

холодной. Одновременно перпендикулярно к конвекционным токам (линия 1—2) возникает Т., сопровождающаяся обогащением смеси: в точке 1 — компонентом А, в точке 2 — компонентом В. При соизмеримых скоростях конвекции и термодиффузионного переноса в каждом поперечном сечении устанавливается отношение концентраций компонентов А и В, соответствующее коэфф. разделения α :

$$\alpha = \frac{N}{1-N} : \frac{n}{1-n},$$

где n и $1-n$ — доли обоих компонентов у горячей стенки и N и $1-N$ — у холодной стенки. Постоянная процесса Т. K_T связана с коэфф. разделения α соотношением: $\ln \alpha = K_T \ln(T_2/T_1)$.

Так как оба конвекционных потока переносят одинаковые количества смеси, то восходящий поток постепенно обогащается компонентом А, накапливающимся сверху, а нисходящий — компонентом В, накапливающимся внизу. Однако Т. сопровождается противоположно направленной молекулярной диффузией, стремящейся восстановить однородность разделяемой смеси. Установившееся состояние, отвечающее предельно возможному обогащению, возникает при выравнивании скоростей обоих процессов. Суммарный эффект характеризуется термодиффузионной постоянной K_T :

$$K_T = \frac{D_T}{DN_0(1-N_0)} = R_T \frac{105 M_2 - M_1}{118 M_2 + M_1}$$

где D_T — коэфф. Т.; D — коэфф. молекулярной диффузии; N_0 и $1-N_0$ — мольные доли обоих компонентов разделяемой смеси; M_1 и M_2 — мол. веса компонентов смеси, причем $M_2 > M_1$; R_T — коэфф., зависящий от характера силовых полей вокруг молекул [с точностью до 10% можно принять $R_T = 1,7(1-n)$].

В простейшем виде аппарат (рис. 2) для осуществления термодиффузионных процессов представляет собой вертикальную трубу 1, окруженную водяным холодильником 2. Горячей стенкой служит нить 3, натянутая внутри трубы 1, через к-рую пропускают электрич. ток, а внутренняя поверхность трубы 1, охлаждаемая снаружи проточной водой, является холодной стенкой. Разделяемая смесь подводится сверху в резервуар 4, а концентрат отводится снизу.

Недостаток термодиффузионных установок — малая производительность (порядка 1—10 мл/день на одну трубу), большой расход электроэнергии (1—3 квт на каждые 10 м длины трубы) и охлаждающей воды. Размеры труб не могут быть значительно увеличены, т. к. скорости термодиффузионного и конвекционного переносов должны быть одного порядка. В обычных условиях расстояние между горячей и холодной стенками не должно превышать 0,2—0,7 см. Нек-рое повышение производительности достигается применением двух коаксиальных труб, в к-рых рабочим объемом служит образуемое ими кольцевое пространство.

Трубы большой длины для удобства их обслуживания целесообразно разбить на последовательно со-



Рис. 1.

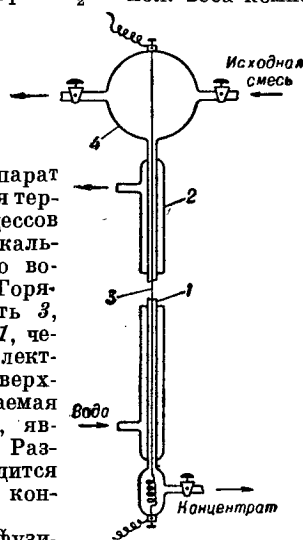


Рис. 2.

единенные секции; принудительная циркуляция осуществляется нагревом одной из соединяющих труб или включением перекачивающего насоса. В случае очень малых коэфф. разделения термодиффузионные процессы осуществляются в многоступенчатых установках с последовательно уменьшающейся производительностью (кратно обогащению в каждой ступени).

К термодиффузионным процессам применимо также понятие теоретич. тарелки; последняя эквивалентна отрезку трубы, вдоль к-рого устанавливаются концентрации компонентов, соответствующие коэфф. разделения. Между числом теоретич. тарелок n и предельным обогащением существует зависимость:

$$\frac{N}{1-N} : \frac{N_0}{1-N_0} = \alpha^n$$

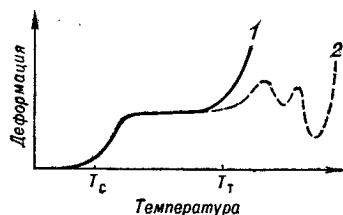
где N и N_0 — конечная и начальная концентрации обогащаемого компонента на противоположных концах трубы.

Для разделения жидких р-ров термодиффузионный метод не нашел существенного применения, т. к. термодиффузионный коэфф. у жидкостей в 10^4 – 10^6 раз меньше, чем у газов.

Лит.: Бродский А. И., Химин изотопов, М., 1952. И. И. Гельперин.

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ — метод изучения механич. свойств полимеров в широком интервале темп-р. При Т. и. п. определяют темп-ную зависимость деформации полимерного тела, вызываемую действием постоянного механич. напряжения в течение определенного времени.

В результате Т. и. п. получают термомеханич. кривую, имеющую для линейных аморфных полимеров



Термомеханические кривые химически стабилизированного (1) и нестабилизированного (2) аморфного линейного полимера.

характерную форму (рис., кривая 1). По такой кривой можно определить темп-ные области существования стеклообразного, высокоэластич. и вязкотекучего состояния, а следовательно, и области переходов между ними, характеризующие темп-рами стеклования (T_g) и текучести (T_f). Химич. или физич. изменения структуры полимера (деструкция, структурирование, любые другие химич. превращения макромолекул под действием нагревания или радиации, кристаллизация, плавление, пластификация и т. д.) вызывают характерные изменения формы термомеханич. кривой, по к-рым можно судить о происшедших в полимере превращениях (рис., кривая 2).

Форма термомеханич. кривых вследствие механич. релаксационных явлений (см. Релаксация) зависит от режима нагружения образцов полимеров. Поэтому при Т. и. п. всегда необходимо указывать режим измерения (величину напряжения и длительность его действия, а также режим подъема темп-ры), что позволяет сравнивать полученные результаты.

Следует подчеркнуть, что Т. и. п. дает наиболее достоверные результаты, когда оно охватывает темп-рный интервал, простирающийся от области стеклообразного состояния до появления заметной текучести (или до начала термич. разложения, если оно возникает раньше текучести).

Т. и. п. получило широкое распространение, в первую очередь для определения темп-рных областей переходов из одного физич. состояния в другое (см. Механические свойства полимеров, Деформация полимеров, Кристаллическое состояние полимеров), а также для оценки химич. и физич. структурных измене-

ний полимеров. В заводских условиях Т. и. п. используется для контроля свойств полимеров, поступающих для переработки в изделия.

Применение Т. и. п. в комбинации с другими механич. и физико-химич. методами исследования позволяет раскрыть связи между свойствами полимерных тел и их строением, а также найти наиболее рациональные пути использования полимерных материалов.

Лит.: Каргин В. А., Соголова Т. И., Ж. физ. химии, 1949, 23, вып. 5, 530; Соголова Т. И., Слонимский Г. Л., Ж. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1961, 6, № 4, 389; Тейтельбаум Б. Я., Соголова Т. И., Слонимский Г. Л., Высокомолекулярные соединения, 1962, 4, № 12, 1879; Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, М., 1960. Т. И. Соголова.

ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ (в фотографии) — см. Фотографические светочувствительные материалы.

ТЕМПОРЕГУЛИРУЮЩИЕ УСТРОЙСТВА — см. Регулирование автоматического производственных процессов (раздел Регуляторы).

ТЕРМОФОСФАТЫ — фосфорные удобрения, получаемые сплавлением или спеканием при высокой темп-ре природных фосфатов с соединениями щелочных или щелочноземельных металлов и последующим измельчением охлажденных расплавов или продуктов спекания. К Т. иногда относят и фосфатные шлаки, а также обесфторенные фосфаты, получаемые обработкой природных фосфатов при высокой темп-ре водяным паром в присутствии небольшого количества двуокиси кремния (см. Фосфаты кормовые). Содержащаяся в $T. P_2O_5$ хорошо усваивается растениями; лучше всего растения усваивают щелочные Т., к-рые содержат 20–30% P_2O_5 ; их получают спеканием природных фосфатов с содой, содовым шлаком или сульфатом натрия. Магниево-содовые (магнезиальные) Т., содержащие ок. 20% усвояемой P_2O_5 и 12% MgO , получают сплавлением природных фосфатов с магнезиальными силикатами — оливинитом, серпентинитом. Эти удобрения особенно эффективны на легких супесчаных почвах, где растения нуждаются не только в фосфоре, но и в магнезии. Все Т. наиболее эффективны на кислых почвах.

Лит.: Вольфович С. И. [и др.], Термические процессы переработки фосфатов на удобрения, в сб.: Исследования по производству минеральных удобрений, М., 1957, с. 49; Гофман И. Л., Хим. пром-сть, 1956, № 7, 436; Брицке Э. В., Ионас А. А., Плавленные фосфаты, в сб.: Исследования по прикладной химии, М.—Л., 1955, с. 58; Бобровицкий В. [и др.], Химия и хим. технология, 1957, № 4, 16; Бектуров А. Б., Калмыков С. И., Тихонов В. В., Вестник АН КазССР, 1958, № 6, 53. А. И. Шерешевский.

ТЕРМОХИМИЯ — раздел физич. химии и химич. термодинамики, посвященный изучению тепловых эффектов процессов, теплосмостей веществ и других связанных с ними величин. Основная задача Т. — прямое или косвенное измерение или вычисление тепловых эффектов реакций (изменений энтальпии или внутренней энергии), тепловых эффектов, сопровождающих различные физико-химич. процессы (переход агрегатных состояний веществ, полиморфные превращения и др.). Предметом Т. является также изучение теплосмостей веществ и физико-химич. систем. Экспериментальный метод Т. — калориметрия. Получаемые данные и установленные закономерности используются для расчетов тепловых балансов технологич. процессов. В сочетании с другими термодинамич. характеристиками термохимич. данные позволяют производить выбор оптимальных технологич. режимов химич. производств. С другой стороны, термохимич. исследования устанавливают связь между энергетич. характеристиками веществ и их строением, составом, устойчивостью и реакционной способностью.

Начало Т. как науки относится к середине 18 в. (Блек, Лавуазье, Лаплас). В 19 в. техника калориметрич. измерений совершенствовалась в работах Гесса,

Бертло, Томсена, Лугинина и др. С начала 20 в. Т. развивалась в направлении повышения точности измерений, расширения диапазона темп-ры от близких к абсолютному нулю до нескольких тысяч градусов. Теоретич. обработка опытных данных шла гл. обр. по пути поисков связи между энергетич. эффектами химич. превращений и строением атомов молекул и ионов, положением элементов в периодич. системе Менделеева. К середине 20 в. расширяется область исследуемых объектов, а теория развивается на основе квантово-химич. и статистич. представлений. Успехи *термодинамики химической* привели к слиянию ее с Т., т. е., с одной стороны, для полной характеристики веществ и химич. процессов наряду с тепловыми эффектами существенны и другие термодинамич. функции, и, с другой стороны, расчет тепловых эффектов во многих случаях оказывается возможным произвести с помощью термодинамич. зависимостей.

Трудность, а иногда и невозможность прямого измерения тепловых эффектов нек-рых реакций приводит к необходимости их определения косвенным путем с помощью *Гесса закона* — о независимости теплового эффекта процесса от пути его осуществления. Это важное положение приводит к ряду частных следствий: тепловой эффект реакции не зависит от времени ее протекания; тепловой эффект реакции равен разности между суммами *теплот образования* ее конечных продуктов и исходных веществ. Последнее следствие позволяет вычислять неизвестные тепловые эффекты, пользуясь обширными данными, собранными в т. н. «Таблицах стандартных теплот образования соединений из простых веществ». Для расчета тепловых эффектов органич. реакций на основе закона Гесса широко используются также теплоты сгорания органич. веществ. Рядом авторов (напр., Д. П. Коноваловым, М. Карашем и др.) предлагались формулы для вычисления теплот сгорания в зависимости от состава и строения органич. соединений.

Широко используются в Т. методы расчета тепловых эффектов одноступенчатых реакций и их зависимости от темп-ры, предложенные В. А. Киреевым. Большие возможности для термохимич. расчетов предоставляют методы сравнительного расчета М. Х. Карапетянца, заключающиеся в приближенном вычислении тепловых эффектов наряду с другими термодинамич. характеристиками (напр., теплоемкостей, теплот испарения, теплот образования и т. д.) для любых веществ и процессов на основании величин, известных для их химич. аналогов.

В последние годы развитие квантово-химических и других теоретических, в частности феноменологических, представлений позволило получить общие формулы для энергий образования молекул соединений нек-рых гомологич. рядов (алканов, алкенов и их галогенопроизводных, аминов, спиртов, ароматич. углеводородов и т. д.). Константы в этих формулах находятся опытным путем. Вообще же до сих пор прямое определение термохимич. данных остается наиболее точным и надежным, что способствует дальнейшему расширению и совершенствованию экспериментальной Т., несмотря на ее трудоемкость. Напр., легко достижимая точность ± 1 кал при определении теплот разведения водных р-ров электролитов соответствует точности 0,004 мв в величине электродвижущих сил.

Квантовая химия развивает расчеты энергии связей методом молекулярных орбит (МО ЛКАО), однако эти расчеты пока не могут заменить прямых определений. Большие успехи достигнуты в квантовой теории теплоемкостей твердых тел. В то же время, расчет теплоемкостей жидкостей затруднен, а удовлетворительной теории теплоемкости р-ров электролитов вообще не существует. В связи с этим в послед-

ние 50 лет широкое развитие получили термохимич. исследования жидкостей и растворов. В этой области большой интерес представляют исследования связи энергетич. характеристик со структурой. Прямому измерению доступны теплоемкости, теплоты испарения, теплоты разведения и растворения и зависимости этих величин от темп-ры и давления.

Особое место занимает Т. биологич. процессов, видную роль в к-рой играют исследования Кальве и Прата. Т. в последние десятилетия нашла применение также и в химии поверхностных явлений и радиохимии. Развивается Т. свободных радикалов.

Лит.: Каблукнов И. А., Термохимия, 2 изд., М.—Л., 1934; Попов М. М., Термометрия и калориметрия, 2 изд., М., 1954; Скуратов С. М., Очкин А. В., Термохимия. Практические работы по физической химии, М., 1951; Яцимирский К. Б., Термохимия комплексных соединений, М., 1951; Веннер Р., Термохимические расчеты, пер. с англ., М., 1950; Скуратов С. М. [и др.], Термохимия, ч. 1, М., 1964; Эйтель В., Термохимия силикатов, пер. с англ., М., 1957; Кальве Э., Прат А., Микрокалориметрия, пер. с франц., М., 1963; Оленик Б. Н., Точная калориметрия, М., 1964; Кириллин В. А., Шейндлин А. Е., Исследования термодинамических свойств веществ, М.—Л., 1963; Карапетянц М. Х., Методы сравнительного расчета физико-химических свойств, М., 1965; Experimental thermochemistry, ed. F. D. Rossini, H. A. Skinner, v. 1—2, N. Y.—L., 1956—62. См. также лит. при ст. *Теплоемкость, Теплота образования, Термодинамика химическая*.

К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий.

ТЕРМОЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ — реакции слияния (синтеза) легких атомных ядер в более тяжелые, происходящие при очень высоких темп-рах (порядка десятков миллионов градусов и выше). Любой механизм выделения («высвобождения») энергии в физике и химии связан с таким процессом перестройки (реакцией) ядер, атомов или молекул, в результате к-рого из более слабо связанных, «рыхлых» микросистем получаются более сильно связанные, «плотные упакованные» системы. Это увеличение энергии связи означает равное ему уменьшение энергии покоя и, следовательно, по закону сохранения энергии (полной) сопровождается соответствующим увеличением кинетич. энергии частиц, т. е. «выделением энергии» в продуктах реакции. Ядра с наибольшей энергией связи (т. е. с наименьшей энергией покоя) на 1 нуклон находятся в средней части периодич. системы Менделеева, поэтому существуют 2 пути высвобождения ядерной энергии — деление тяжелых ядер и слияние (синтез) легких ядер. В этом отношении Т. р. напоминают типичные химич. реакции слияния — также, по большей части, экзотермические. Однако энергетическое выделение на 1 частицу при Т. р. примерно в миллион раз больше, чем при химич. процессах, что и обуславливает их важность для астрофизики, ядерной и прикладной физики. Дополнительным интересным аспектом Т. р. является их роль в дозвездных и звездных процессах синтеза ядер химич. элементов.

Т. р. связаны с необходимостью сближения реагирующих ядер на расстояние порядка радиуса действия специфич. ядерных сил, что невозможно без преодоления электростатич. сил взаимного отталкивания ядер как одноименно заряженных частиц (т. н. кулоновского потенциального барьера). Поэтому Т. р. могут протекать лишь при достаточно большой относительной энергии сталкивающихся ядер (при этом речь может идти лишь о самых легких ядрах, т. к. у более тяжелых ядер, благодаря их большому заряду, кулоновский барьер слишком высок). Эта энергия может быть сообщена им в результате сильного разогрева в недрах звезд, в атомном взрыве или в мощном газовом разряде.

При необходимых темп-рах разогрева любое вещество находится в агрегатном состоянии полностью ионизованного газа — высокотемп-рной *плазмы*, к-рая, т. о., является единственной средой, пригодной для

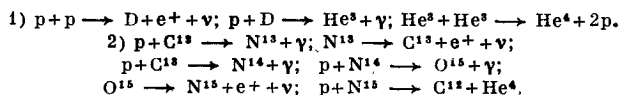
осуществления эффективного процесса термоядерного синтеза. Дополнительные требования к величине темп-ры предъявляет естественное условие с а м о п о д д е р ж и в а н и я Т. р., т. е. превышения ядерного энерговыделения над потерями энергии (прежде всего, лучистыми). В свою очередь, высокая темп-ра термоядерной плазмы создает проблему ее удержания в ограниченном объеме и термоизоляции от окружающей (по необходимости более холодной) среды.

В таблице приведены значения выделяемой энергии и максимальные эффективные сечения $\sigma_{\text{макс}}$ (см. *Эффективное поперечное сечение*) для ряда реакций синтеза (p-протон, e⁺-позитрон, ν-нейтрино, γ-гаммаквант). Зависимость интенсивности Т. р. от плотности проста — это прямая пропорциональность произведению концентраций реагирующих ядер. Зависимость ее от темп-ры определяется соответствующим усреднением функции $\sigma(E)$ по распределению относительных энергий E . Эта темп-рная зависимость, сама по себе весьма сильная, оказывается все же менее резкой, чем, напр., темп-рная зависимость типичных химич. реакций (причина этого состоит в различии форм соответствующих потенциальных барьеров). Поэтому Т. р. интенсивно протекают уже при темп-рах, в десятки раз более низких, чем темп-ра, отвечающая по формуле $E = \kappa T$ высоте барьера.

Реакция*	Энерговыделение, Мэв	$\sigma_{\text{макс}}$, барн (в области энергии ≤ 1 Мэв)	Энергия налетающей частицы, Мэв, отвечающая $\sigma_{\text{макс}}$.
$p + p \rightarrow D + e^+ + \nu$	2,2	$\sim 10^{-22}$ (1)	—
$p + D \rightarrow He^3 + \gamma$	5,5	$\sim 10^{-16}$	—
$D + D \rightarrow T + p$	4,0	0,16	2,0
$D + D \rightarrow He^3 + n$	3,3	0,09	1,0
$D + T \rightarrow He^3 + n$	17,6	5	0,10
$T + D \rightarrow He^3 + n$	17,6	5	0,15
$T + T \rightarrow He^3 + 2n$	11,3	0,10	1,0
$D + He^3 \rightarrow He^4 + p$	18,3	0,80	0,45
$n + Li^6 \rightarrow He^4 + T$	4,8	закол $\sigma \sim 1/v$	—
$p + Li^7 \rightarrow 2He^4$	17,3	$\sim 10^{-28}$	0,25
$D + Li^6 \rightarrow 2He^4$	22,4	0,026	0,60

* Во всех приведенных реакциях налетающей частицей является первая слева.

Т. р. в з в е з д а х играют двоякую роль — как основной источник энергии звезд и как механизм образования ядер химич. элементов (нуклеогенеза). Для многих звезд (в т. ч. Солнца) главным процессом термоядерного синтеза, ответственным за «производство энергии», является сгорание водорода в гелий, точнее — экзотермич. превращение 4 протонов в ядро He⁴ (α-частицу) и 2 позитрона. Этот конечный результат может осуществляться двумя путями (Г. Бете, 1938—39): 1) в т. н. протон-протонном, или водородном, цикле; 2) в т. н. углеродно-азотном, или углеродном, цикле. Эти циклы охватывают, соответственно, следующие последовательности ядерных реакций:



(в этом цикле ядро C¹² играет роль «катализатора»). В итоге каждый из приведенных циклов сводится к процессу: $4p \rightarrow He^4 + 2e^+ + 26,7$ Мэв. В условиях Солнца и менее ярких звезд в полном энерговыделении преобладает протон-протонный, а в более ярких звездах — углеродно-азотный цикл.

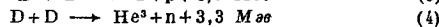
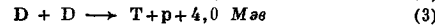
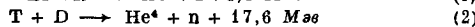
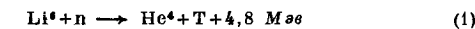
Скорость удельного энерговыделения в типичных звездных Т. р. является, по земным масштабам, ничтожной. Так, для Солнца она составляет (в среднем

на 1 г солнечной массы) всего ок. 2 арг/сек. Это гораздо меньше, напр., скорости энерговыделения в живом организме в процессе обмена веществ, а обычная электрич. лампочка по мощности эквивалентна многим тоннам солнечного вещества. Однако благодаря колоссальной массе Солнца ($2 \cdot 10^{33}$ г) полная излучаемая им мощность ($4 \cdot 10^{26}$ вт) огромна — она соответствует ежесекундному уменьшению массы Солнца на 4,3 млн. т и даже ничтожной ее доли достаточно, чтобы оказывать решающее влияние на энергетич. баланс земной поверхности, жизни и т. д.

Благодаря колоссальной массе и размерам Солнца и звезд в них идеально решается проблема удержания (в данном случае — гравитационного) и термоизоляции высокотемп-рной плазмы: Т. р. протекают в горячем ядре звезды, а теплоотдача происходит с весьма удаленной и гораздо более холодной поверхности. Только благодаря этому звезды могут эффективно генерировать энергию в таких крайне медленных процессах, как водородный и углеродный циклы. Для использования в земных условиях эти процессы совершенно непригодны (да и неосуществимы, напр. фундаментальная реакция: $p + p \rightarrow D + e^+ + \nu$ непосредственно вообще не наблюдалась).

Т е р м о я д е р н ы е в з р ы в ы — это пока единственные осуществленные в практически эффективном масштабе искусственные Т. р. Количество энергии, высвобождающееся при взрыве мощной термоядерной, или водородной, бомбы ($\sim 10^{24}$ арг), превышает недельную выработку электроэнергии во всем мире и сравнимо с энергией землетрясений и ураганов. Поскольку необходимая для протекания Т. р. темп-ра ($\sim 10^7$ К) здесь создается взрывом атомного «запала» (Pu или U²³⁵), который сам по себе приводит к быстрому разлету вещества, приемлемы лишь наиболее быстро протекающие Т. р. — прежде всего, реакция D+T. Это же жесткое ограничение допустимого времени развития Т. р. приводит к требованию максимально возможной плотности термоядерного заряда, к-рый, следовательно, должен быть жидким или твердым. Более удобно использовать изотопы водорода в составе твердых химич. соединений. Среди них наиболее широко обсуждается в литературе дейтерид лития Li⁶D; у ядра Li⁶ очень велико сечение захвата нейтрона с образованием Т, к-рый затем вступает в Т. р. с D.

Вероятная схема реакций в термоядерной бомбе:



Нейтроны для реакции (1) получают в результате деления ядер атомного «запала» (Pu²³⁹ или U²³⁵). Основная энергия синтеза выделяется при «быстрых» реакциях (1) — (2).

Водородную бомбу можно окружить оболочкой из U²³⁸ или Th²³², к-рые делятся под действием быстрых нейтронов, возникающих в Т. р. (2) и (4). Это — т. н. бомба, основанная на реакции деление — синтез — деление.

У п р а в л я е м а я Т. р., так же как и Т. р. взрывного характера, может идти лишь при достаточно высоких темп-рах, но должна протекать сравнительно плавно и длительно. Отсюда следует необходимость, во-первых, достаточно длительного удержания термоядерного «рабочего вещества» в ограниченном объеме и, во-вторых, — эффективной термоизоляции его от окружающей среды. Для проблемы управляемого термоядерного синтеза могут представить интерес лишь наиболее эффективные Т. р.: D—D и D—T.

Термоядерные реакторы в случае их осуществления имели бы, как генераторы энергии, ряд преимуществ

перед существующими атомными реакторами, основанными на делении тяжелых ядер. В частности, для Т. р. существует практически неисчерпаемый источник дешевого горючего в виде дейтерия, находящегося в воде океанов. Энергетич. ценность D, содержащегося в 1 л воды, эквивалентна 300 л бензина. Полное количество дейтерия в океанах эквивалентно энергии $\sim 10^{20}$ кэВ-лет (полная потребляемая во всем мире мощность составляет ныне $\sim 10^{10}$ кэВ). Рабочим веществом управляемого термоядерного реактора должна служить высокотемпературная дейтериевая или дейтериево-тритиевая плазма. Темп-ра такой плазмы должна быть порядка десятков или даже сотен миллионов градусов (что соответствует kT от нескольких кэВ до нескольких десятков кэВ).

Для одновременной выполнимости требований удержания и термоизоляции столь горячей плазмы она должна быть достаточно разреженной (с плотностью порядка $\sim 10^{14} - 10^{17}$ частиц в 1 см³). В этом случае давление плазмы не очень велико и ее можно удерживать «магнитной стенкой», помещая в сильное магнитное поле. Такой способ удержания основан на том, что в магнитном поле траектории заряженных частиц плазмы «называются» на силовые линии, благодаря чему подвижность этих частиц поперек магнитного поля резко ограничивается. При этом становятся в принципе возможной и термоизоляция плазмы, поскольку коэфф. теплопроводности сильно «замедленной» плазмы поперек магнитного поля резко уменьшается (обратно пропорционально величине $H^2 \sqrt{T}$).

Эти соображения, выдвинутые в 1950—51 И. Е. Таммом и А. Д. Сахаровым (СССР) и Л. Спитцером (США), можно назвать принципом магнитной термоизоляции высокотемпературной плазмы. Исследования по проблеме управляемых Т. р., начатые тогда же в СССР, США и Англии (в СССР их возглавляли Л. А. Арцимович и М. А. Леонтович), подтвердили плодотворность этого принципа. Выяснилось, что сильное магнитное поле может играть роль не только удерживающей плазму «стенки», но и сжимающего ее «поршня», что позволило с успехом использовать магнитные поля для нагрева плазмы. Однако большие трудности возникли на пути решения проблемы устойчивого удержания плазмы, и эта проблема остается центральной частью всей проблемы управляемых Т. р. В последние годы, в большой мере благодаря исследованиям советских физиков, в решении проблемы устойчивости достигнуты первые ощутимые успехи.

Будущий термоядерный генератор энергии должен удовлетворять след. основному требованию: энерговыделение в результате ядерного синтеза должно с избытком компенсировать затраты энергии из внешних источников на поддержание высокой темп-ры реагирующей плазмы. Проблема достижения выгодного энергетич. баланса термоядерного реактора достаточно сложна ввиду наличия неустраиваемых энергетич. потерь (в условиях эффективной термоизоляции плазмы основными источниками этих потерь являются: тормозное излучение при столкновениях электронов с ионами и циклотронное излучение электронов в магнитном поле). Однако уже теперь ясно, что из двух основных видов термоядерного горючего — D и (D+T) — более перспективна равнокомпонентная смесь D+T: ее энергетич. ценность на два порядка выше, а дорогостоящий тритий можно регенерировать, используя нейтроны, получающиеся при Т. р. $D+T \rightarrow He^4 + n$.

Лит.: Арцимович Л. А., Управляемые термоядерные реакции, 2 изд., М., 1963; Франк-Каменецкий Д. А., Физические процессы внутри звезд, М., 1959; Бишоп А., Проект Шервуд, пер. с англ., М., 1960; Гольдманский В. И., Лейкин Е. М., Превращения атомных ядер, М., 1958;

Советские ученые об опасности испытаний ядерного оружия, М., 1959; Арцимович Л. А., Природа, 1965, № 4, с. 17. В. И. Кован.

ТЕРПЕНЫ — распространенные в природе органич. соединения общей ф-лы $(C_5H_8)_n$, где $n=2, 3, 4$ и т. д. Все Т. обычно рассматривают как продукты полимеризации *изопрена*. По количеству изопреновых звеньев Т. разделяют на ряды:

1. Собственно Т. $(C_5H_8)_2$ (часто под «терпенами» подразумевают только эти соединения).
2. Сесквитерпены, или полутерпены $(C_5H_8)_3$.
3. Дитерпены $(C_5H_8)_4$ (к производным дитерпенов относятся, напр., *кислоты смоляные*).
4. Тритерпены $(C_5H_8)_6$, к к-рым принадлежат, напр., *стерины и гормоны*.
5. Политерпены $(C_5H_8)_n$ (см. *Каучук натуральный, Гуттаперча*).

В свою очередь, каждый ряд Т. разделяется на группы: 1) алифатические, или ациклические, Т. — соединения с открытой цепью углеродных атомов. Собственно Т. этой группы $(C_{10}H_{16})$ содержат три двойные связи (см. *Мирицен, Оцимен*); 2) карбоциклич. Т.; содержат одно или несколько колец углеродных атомов. По числу колец Т. разделяют на: а) моноциклические, содержащие одно 6-членное кольцо. Собственно Т. этой группы содержат две двойные связи (см. *Лимонен, Терпинены, Терпинолен*); б) бициклические, содержащие два кольца. Одно из них обычно 6-, а второе 5-, 4- или 3-членное. Т. этой группы $(C_{10}H_{16})$ содержат только одну двойную связь (см. *Пинены, Камфен*); в) трициклические, содержащие три кольца углеродных атомов, из к-рых хотя бы одно 6-членное; Т. $C_{10}H_{16}$ этой группы уже не содержат двойных связей и являются насыщенными карбоциклич. соединениями трициклен; г) дитерпены, тритерпены и политерпены могут содержать и более трех циклов. Производные Т. по характеру функциональных групп разделяют на спирты, альдегиды, кетоны, окиси, гидроокиси, перекиси, кислоты, галогенопроизводные и т. д.

Плотность Т. обычно меньше 1. Темп-ра кипения собственно Т. колеблется от 150° до 190°, сесквитерпенов — от 230° до 300°; темп-ры кипения дитерпенов выше 300°. Т. не растворяются в воде, но хорошо растворяются в органич., особенно в неполярных растворителях и, в свою очередь, хорошо растворяют их и особенно жиры, масла и различные смолы. Почти все Т. (за исключением синтетических) — оптически активны. Собственно Т. легко перегоняются с водяным паром, сесквитерпены и дитерпены — труднее, а три- и политерпены практически не перегоняются. Как правило, Т. перегоняют в вакууме. Производные Т. обычно кипят выше, чем соответствующие им Т.

Запах Т., как правило, приятный. Особенно неприятный запах имеют алифатич. и моноциклич. Т., их спирты и эфиры. Т. весьма реакционноспособные соединения. Они легко окисляются на воздухе, особенно на свету, и превращаются при этом в кислородсодержащие полимеры; легко изомеризуются при нагревании, особенно в присутствии кислотных агентов, претерпевают диспропорционирование при нагревании, особенно в присутствии катализаторов (Pd; Pt; Ni). По двойным связям Т. легко гидрогенизируются, гидратируются, присоединяют галогены, кислород, серу и т. д. При сильном нагревании без доступа воздуха (400—500°) кольца Т. раскрываются, при этом из бициклич. Т. можно получить моноциклич. и даже алифатич. Т. (см. *Пинены*). При нагревании до 700° и выше все Т. деполимеризуются до изопрена.

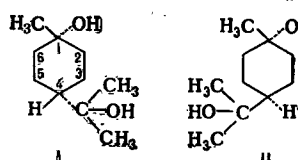
Т. и их производные являются главными составными частями различных эфирных масел из цветов, плодов, листьев и др. частей растений; хвойные породы древесных растений особенно богаты Т. Из ра-

стений Т. выделяют перегонкой с паром, сухой перегонкой, экстракцией летучими растворителями и анфлеражем (извлечение Т. из растений летучими растворителями — жирами, маслами). Индивидуальные Т. выделяют из их смесей фракционной перегонкой в вакууме на эффективных колонках, методами хроматографии и др. способами.

Т. нашли широкое применение в пром-сти: химической (камфара, каучук), парфюмерной (терпинеол, гераниол, нерол, эфирные масла), фармацевтической (терпингидрат, камфара, стерин, гормоны), лакокрасочной (скипидар, канифоль), бумажной, мыловаренной (канифоль) и др.

Лит.: Simonsen J. L., Ross W. C., The terpenes, v. 1—5, 2 ed., Cambridge, 1953—57; Gildemeister E., Hoffmann F., Die ätherischen Öle, Bd 1—5, 4 Aufl., B., 1956—59; Sandermann W., Naturharze, Terpeninöl, Tallöl, B.—[u. a.], 1960; Горьев М., Плива И., Методы исследования эфирных масел, Алма-Ата, 1962; см. также лит. при статьях: Скипидар, пинены, мирцен и др. И. И. Бардышев.

ТЕРПИН [n-ментандиол-1,8 (1-метил-4-изопропилциклогександиол-1,8)] $C_{10}H_{20}O_2$, мол. в. 172,26, известен в виде *цис*- и *транс*-форм (соответственно I и II).



Т. — бесцветные кристаллы; растворим в полярных и нерастворим в неполярных органич. растворителях (см. Терпингидрат). Темп-ры плавления *цис*- и *транс*-форм 105,5° и 156—158°, т. кип.

258° и 263—265° (760 мм рт. ст.). *Цис*-Т., присоединяя H_2O , образует *цис*-терпингидрат; *транс*-Т. не образует гидрата. При перегонке над Al_2O_3 при 280° оба изомера превращаются в основном в дипентен; над Ni и Pd при 360° — в *n*-цимол, при нагревании с водными р-рами щавелевой к-ты — в основном в α -терпинеол. При восстановлении HJ с красным фосфором оба спирта дают *n*-ментан. Т. стоек на холоду к $KMnO_4$. При действии галогеноводородных к-т из *цис*-Т. образуется смесь *цис*- и *транс*-, а из *транс*-Т. — только *транс*-дигалогеногидраты дипентена. Темп-ра кипения дицетата *цис*-Т. 140° (10 мм рт. ст.), диформата 176° (40 мм рт. ст.). Омыление *цис*-дигидрохлорида дипентена приводит только к *цис*-Т., омыление *транс*-дигидрохлорида дипентена дает смесь *транс*- и *цис*-Т. Терпин может быть получен циклизацией (взаблгиванием с 5%-ной H_2SO_4) линалоола, гераниола и нерола, гидратацией дигидровербенепа, метилнопинола, терпинеола и др. методами (см. Терпинеол, Терпингидрат, Терпинены). Считают, что Т. не образуется в растениях и его присутствие в эфирных маслах объясняют вторичными процессами. О применении Т. см. Терпингидрат.

Лит. см. при ст. Терпены.

И. И. Бардышев.

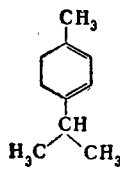
ТЕРПИНИДРАТ $C_{10}H_{20}O_2 \cdot H_2O$, мол. в. 190,30 — кристаллогидрат терпина, бесцветные ромбич. кристаллы, без запаха, горькие на вкус, не окисляются на воздухе; т. пл. 117—118° (из воды и этанола), т. пл. 123° (из этилацетата). При плавлении Т. отщепляет кристаллизационную воду и превращается в *цис*-терпин с т. пл. 104—105°. Безводный *цис*-терпин на воздухе поглощает воду и превращается вновь в Т. Растворимость: 1 ч. в 250 ч. H_2O при 15° и в 34 ч. при 100°; в 10 ч. этанола при 15° и в 2 ч. при 78°; в 100 ч. диэтилового эфира и в 200 ч. $CHCl_3$ при 15°; в 1 ч. CH_3COOH при кипении; нерастворим в петролейном эфире. Химич. свойства см. при ст. Терпин. Получают Т. окислением лимонена перекисью водорода или действием серной к-ты на пинен или скипидар.

Т. применяют для получения терпинеола и в медицине при лечении дыхательных путей (отхаркивающее средство рефлекторного действия), при коклюше.

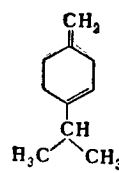
Лит. см. при ст. Терпены.

И. И. Бардышев.

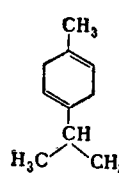
ТЕРПИНЕНЫ $C_{10}H_{16}$, мол. в. 136,23. Существует три изомера: α -Т. (*n*-ментадиен-1,3), β -Т. [*n*-ментадиен-1(7), 3] и γ -Т. (*n*-ментадиен-1,4).



α



β



γ

Т. — бесцветные жидкости с запахом, напоминающим лимон. Нерастворимы в воде, хорошо растворимы в неполярных органич. растворителях; на воздухе быстро окисляются. Физич. свойства Т. и нек-рых их производных приведены в таблице.

Изомеры	Т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}
α -Т.	175°	0,8344	1,4783
β -Т.	174°	0,838(22°)	1,4754(22°)
γ -Т.	183°	0,8498	1,4735

Все три Т. при действии HCl образуют один и тот же жидкий *цис*-дигидрохлорид и кристаллич. транс-дигидрохлорид Т. с т. пл. 51—52°. α -Т. с maleиновым ангидридом образует аддукт с т. пл. 66°.

Все три Т. при пропускании их паров над Pd-асбестом при 200° в токе CO_2 образуют *n*-цимол и *n*-ментан, легко полимеризуются при нагревании с фуллеровой землей и кислыми глинами.

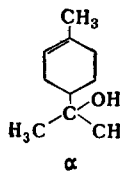
При действии кислот на Т. устанавливается определенная равновесная смесь трех изомеров с преимущественным образованием α -Т. Во многих эфирных маслах находятся α -Т. и γ -Т., в то время как β -Т. в них не найден. α -Т. вместе с γ -Т. содержится в укропном, майорановом, кориандровом маслах; γ -Т. присутствует в айвовановом и в масле морского укропа. α - и γ -Т. содержатся в небольших количествах в скипидарах.

Смесь α - и γ -Т. получают: при действии кислот на линалоол, терпингидрат, терпинеол; при дегидратации 1,4-дигеола щавелевой к-той, при кипячении с CH_3COOH 4-карена, при кислотной изомеризации α - и β -пиненов и т. д. В смеси с другими моноциклич. углеводородами Т. применяют как растворитель для лаков и красок.

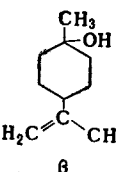
Лит. см. при ст. Терпены, Пинены, Карен и др.

И. И. Бардышев.

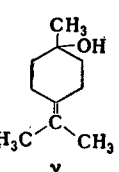
ТЕРПИНЕОЛ $C_{10}H_{16}O$, мол. в. 154,22 — существует в виде трех структурных изомеров: α -терпинеол (*n*-ментен-1-ол-8); β -терпинеол (*n*-ментен-8-ол-1); γ -терпинеол [*n*-ментен-4(8)-ол-1].



α



β



γ

Т. — кристаллы; в воде почти нерастворим, хорошо растворим в спирте и других органич. растворителях. Нек-рые физич. свойства приведены в таблице.

Окисление Т. $KMnO_4$ приводит к трем изомерным глицеринам: α -терпинеол образует *n*-ментантриол-1, 2, 8 с т. пл. 121—122°; β -терпинеол — *n*-ментантриол-1, 8, 9 с т. пл. 118—118,5°; γ -терпинеол — *n*-ментантриол-1, 4, 8 с т. пл. 110—112°. Гидратация Т., к-рая протекает легче для β -Т. и особенно легко для γ -Т., приводит во всех случаях к *цис*-терпингидрату, только

Измер	Т. пл., °C	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	α_D	Запах
d- α -Т.	36,9°	219/760; 98/10	0,9427	1,4831	+100,5°	Сирени
l- α -Т.	38,0°	219/752	0,9364 (25°)	1,4805 (25°)	-117,5°	То же
d,l- α -Т.	35,0°	219/760; 100/12	0,935	1,4831	0,0	» »
β -Т.	33,0°	209/760	0,9176	1,4747	0,0	Гиацин- та
γ -Т.	68,0°	218/760	0,9412	1,4912	0,0	Ровы

γ -Т. образует смесь *цис*- и *транс*-терпингидратов. Дегидратация Т. проходит легко при нагревании с различными катализаторами: при действии на α -Т. и β -Т. KHSO_4 получается в основном дипентен с примесью терпинолена и терпиненов; при действии муравьиной или щавелевой к-ты получается в основном терпинолен в смеси с терпиненами и дипентеном. Дегидратация γ -Т. приводит в основном к терпинолену. α -Т. содержится во многих эфирных маслах: помаранцевом, неролевом, петигреновом, кориандровом и др.; входит в состав спиртовой фракции древесных скипидаров (т. наз. основных флотационных масел). β -Т. и γ -Т. встречаются в природе редко. γ -Т. содержится в эфирном масле гималайского кипариса. Выделяют α -Т. из эфирных масел тщательной фракционной перегонкой на эффективных колонках с последующей кристаллизацией. Смесь Т. получают синтетически дегидратацией *цис*-терпингидрата или из α -пинена.

Смесь α -Т. с небольшим количеством β -Т. широко применяют как дешевое душистое вещество (при изготовлении одеколонов, душистых сортов мыла), эфиры Т. имеют еще более нежный запах, поэтому приготавливаются в промышленных масштабах; Т. используют как всенивитель при флотации руд цветных металлов в качестве пластификаторов в лакокрасочной пром-сти, как добавку, улучшающую свойства растворителей лаковых смол, и для др. целей.

Лит. см. при ст. Терпены, Пинены, Ментол.

И. И. Бардышев.

ТЕРПИНОЛЕН [*n*-ментадиен-1,4(8); 1-метил-4-изопропилиденциклопентен-1] $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, мол. в. 136,23 — бесцветная жидкость с лимонным запахом, т. кип. 186,5°/760 мм, 76°/10 мм; d_4^{20} 0,8596; n_D^{20} 1,4896; нерастворим в воде, хорошо растворим в неполярных органич. растворителях. Т. чрезвычайно легко изомеризуется в присутствии органических и особенно минеральных к-т, образуя при этом терпинен; быстро

окисляется на воздухе, особенно на свету; трудно окисляется хромовой смесью на холоду, чем можно воспользоваться для его очистки; осторожное окисление KMnO_4 приводит к терпинолензиритру $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с т. пл. 148—150°. При бромировании в р-ре амидового спирта и эфира образует 1, 2, 4, 8-тетрабром-*n*-ментан с т. пл. 118°, последний при действии щелочи дает *n*-цимол. Действием HCl , HBr , HI в CH_3COOH на холоду получают с хорошим выходом дигалогенгидраты дипентена. В токе CO_2 над палладированным асбестом при 190° Т. образует смесь *n*-цимола с *n*-ментаном. Т. присутствует в эфирных маслах и скипидарах, полученных из пней сосновых деревьев. Ректификацией скипидара в вакууме на эффективных колонках можно выделить Т. в достаточно чистом виде. Окончательную очистку производят переводом его в тетрабромид и разложением последнего цинковой пылью в ледяной CH_3COOH . Т. синтезируют в лаборатории нагреванием до 310—320° терпина с Al_2O_3 или нагреванием терпина, α -терпиннеола, цинеола с щавелевой к-той. Т. получают также при кислотной

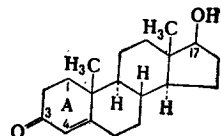
изомеризации пинена. В смеси с другими моноциклич. терпенами, напр. с дипентеном, Т. является хорошим растворителем масляных лаков и красок. В окисленном виде входит в состав т. н. терпено-коллоксилиновых лаков.

Лит. см. при ст. Терпены.

И. И. Бардышев.

ТЕРАМИЦИН — см. Окситетрациклин.

ТЕСТОСТЕРОН (Δ^4 -андростен-17 β -он-3) $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$, мол. в. 288,43 — мужской половой гормон; бесцветные кристаллы, т. пл. 155°, $[\alpha]_D^{25} = +109^\circ$, практически нерастворим в воде, хорошо растворим в большинстве органич. растворителей. Химич. свойства Т. определяются наличием Δ^4 -3-кетонепредельной группировки в кольце А (с ней связано и УФ-поглощение при 241 мкм) и легко ацилируемой вторичной 17 β -гидроксильной группы. Т. — типичный андроген (см. Андрогены, Андрогенные гормоны), обладающий рядом с андрогенными свойствами и анаболич. действием и стимулирующий белковый обмен (в смысле накопления белков в тканях).



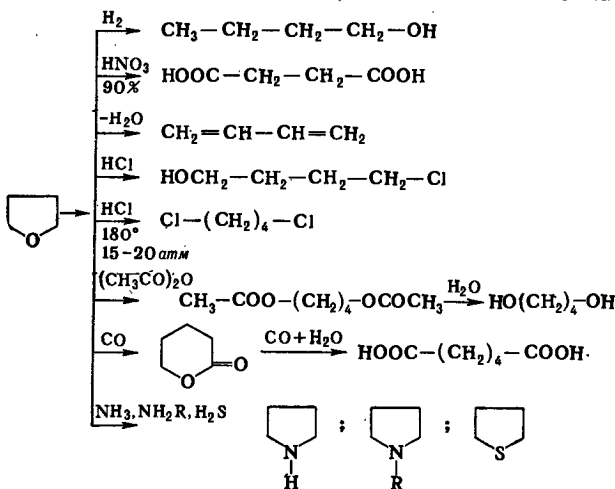
Т. получают обычно из *стеринов*, стероидных сапонинов, напр. диосгенина, или стероидных алкалоидов (соласодина) через ацетат *дегидроэпидиандростерона*. Перспективным является получение Т. из *прогестерона* микробиологич. путем (отщепление ацетильной группы в положении 17 под действием плесневых грибов *Penicillium notatum*). Биосинтез Т. в организме человека и животных осуществляется из *холестерина* через прогестерон, 17 α -оксипрогестерон и Δ^4 -андростендион-3,17. В организме Т. подвергается интенсивным метаболич. превращениям, связанным с восстановлением двойной связи и кетогруппы.

Т. применяют в виде его сложных эфиров для стимуляции половой функции мужчин, а также для лечения рака яичников и молочной железы у женщин.

Лит.: Физер Л., Физер М., Стероиды, пер. с англ., М., 1964; Берзин Т., Биохимия гормонов, пер. с нем., М., 1964; Назаров И. Н., Бергельсон Л. Д., Химия стероидных гормонов, М., 1955; Dorfman R. D., Shipley R., Androgens, N. Y.—L., 1956.

Н. Н. Суворов.

ТЕТРАГИДРОФУРАН (тетраметиленоксид, фуранидин), мол. в. 72,10 — бесцветная подвижная CH_2-CH_2 жидкость с эфирным запахом, растворимая в воде и большинстве органич. растворителей; т. пл. —108,5°; т. кип. 65,6—65,8°/760 мм, 45°/385 мм, 25°/176 мм; d_4^{20} 0,8892; n_D^{20} 1,4050; дипольный момент 1,71 D; образует азеотропную смесь с водой, т. кип. 64° (6% H_2O), и с гексаном, т. кип. 63° (53,5% C_6H_{14}).



Т. получают каталитич. гидрированием фурана; он образуется также при деструкции тетрагидрофура фурилового спирта над Ni-Cu-катализатором и при дегидратировании бутандиола-1,4 (продукта гидрирования *бутиндиола*).

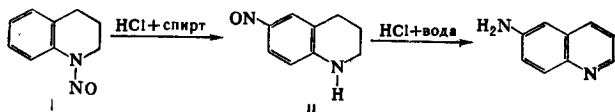
Т. является важным сырьем органич. синтеза, служит для получения искусственных смол. Основные направления его использования см. схему стр. 114.

В технике Т. используют как растворитель, напр. для поливинилхлорида; в лаборатории его применяют, в частности, вместо эфира при синтезе магнийорганич. соединений на основе галогенопроизводных с винильными радикалами (см. *Гриньяра реакция*).

Лит.: Пономарев А. А., Синтезы и реакции фурановых веществ, Саратов, 1960; New Products Bull., 1949, № 4; 1947, № 7; Перре W., Chemie und Technik der Acetylen-Druck-Reaktionen, 2 Aufl., Weinheim, 1952, S.117. Э. Е. Нифантьев.

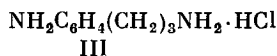
ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНЫ — продукты гидрирования пиридинового (1,2,3,4-Т.) или бензольного (5,6,7,8-Т.) кольца *хинолина*. 1,2,3,4-Т. — обладает индольным запахом; т. пл. 20°, т. кип. 249—250°, d_4^{25} 1,0546, теплота образования 1226,6 кал/моль,

плохо растворим в воде, хорошо — в спирте и эфире. 5, 6, 7, 8-Т. — жидкость; т. кип. 222°, т. пл. пикрата 157°, d_4^{22} 1,02507. Производные 1, 2, 3, 4-Т., как правило, имеют более высокую темп-ру кипения, чем соответствующие производные хинолина. 1, 2, 3, 4-Т. по своим свойствам напоминает *пиперидин*, в частности алкилируется и ацилируется у азота; *N*-алкил- и *N*-ацилпроизводные при действии бромциана или пятихлористого фосфора расщепляются по *Брауна реакции*. 1,2,3,4-Т. образует *N*-нитрозопроизводное (I) — желтую маслянистую жидкость, к-рая действием HCl в спирте превращается в 6-нитрозо-1,2,3,4-Т. (II) (голубые кристаллы, т. пл. 134°):

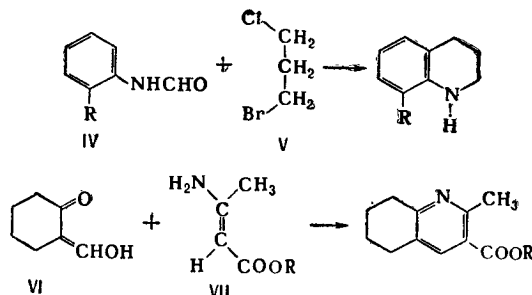


1,2,3,4-Т. легко окисляется перманганатом калия или электрохимич. путем с расщеплением восстановленного пиридинового кольца и образованием щавелевой и следов антралиновой к-ты. При окислении образуется также соответствующий гидрированный 1,1-бихинолил. При нагревании с нитробензолом или с серной к-той, а также при действии ацетата ртути 1,2,3,4-Т. дегидрогенизируется в хинолин. Фосфором и иодистоводородной к-той он восстанавливается в декагидрохинолин. 5,6,7,8-Т., подобно пирдину, имеет слабоосновный характер. При 300° над палладием на угле или над селеном он дегидрируется в хинолин; при восстановлении натрием в спирте образуется декагидрохинолин.

Т. могут быть получены каталитич. гидрированием хинолина. Как правило, легче гидрируется пиридиновый цикл и основным продуктом оказывается 1, 2, 3, 4-Т. При восстановлении хинолина оловом или цинком в соляной к-те или натрием в спирте образуется исключительно 1,2,3,4-Т., а при дегидрировании декагидрохинолинов в присутствии селена — оба изомера. Т. можно получить также реакциями замыкания цикла; так, 1,2,3,4-Т. образуется при *пирролизе* солянокислого *о*-(γ -аминопропил)-анилина (III):



Аналоги 1,2,3,4-Т. образуются с хорошими выходами при нагревании *о*-алкилформанилидов (IV) с 1-хлор-3-бромпропаном (V):



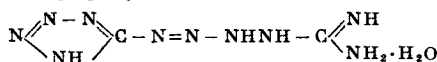
Производные 1,2,3,4-Т. образуются в качестве побочного продукта в синтезе хинолина по *Скраупа реакции* и *Дегнера — Миллера реакции*.

5, 6, 7, 8-Т. получают конденсацией 2-оксиметиленициклогексанона (VI) с эфиром β -аминокротоновой к-ты (VII).

Нек-рые производные 1,2,3,4-Т. физиологически активны и обладают жаропонижающим и антисептич. действием. Часть из них (*N*-алкил, 6-метоксис-1,2,3,4-Т. — так наз. кайрины, или кайролины) применялись как аналоги хинина. Однако высокая токсичность сильно ограничила их использование.

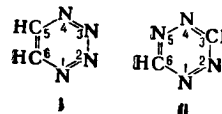
Лит.: Эльдерфилд Р., в кн.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Э. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 4, М., 1955, с. 198—208; Chemistry of carbon compounds, v. 4, pt A, Amst., — L., — N. Y., 1957, p. 595. Б. Р. Лившиц.

ТЕТРАЗЕН (4-гуанил-1-тетразолилтетразен моногидрат) $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_{10}\text{O}$, мол. в. 188,16 — *инициирующее взрывчатое вещество*, желтоватые клиновидные кристаллы; $d=1,635$, негигроскопичен, почти нерастворим в воде и в органич. растворителях, растворяется в щелочах и к-тах умеренной концентрации. Теплота взрыва Т. 550 ккал/кг, объем газообразных продуктов 400—450 л/кг. Воспламеняемость и чувствительность Т. к удару выше, чем *азида свинца*; чувствителен к наколу, т. всп. ок. 140°, инициирующее действие слабое. При нагревании Т. выше 60° он разлагается, в присутствии влаги разрушается углекислым газом. С металлами и солями тяжелых металлов Т. не взаимодействует; со слабыми к-тами образует склонные к гидролизу соли, нек-рые из них взрывчатые. Сильные конц. к-ты разлагают Т. Получают Т. при взаимодействии водных р-ров нитрата аминогуанидина и нитрата натрия. Т. применяют в смеси с др. инициирующими взрывчатыми веществами (см. *Средства инициирования*).

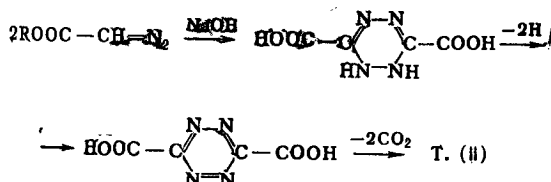


Лит.: Бубнов П. Ф., Иницирующие взрывчатые вещества и средства инициирования, ч. 1, М., 1940; Горста А. Г., Пороха и взрывчатые вещества, 2 изд., М., 1957, с. 110; Patinkin S. H., Horowitz J. P., Lieber E., J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 3, 562. И. В. Вавилов.

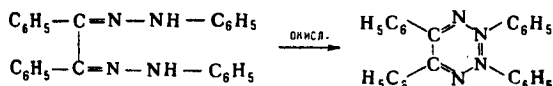
ТЕТРАЗИНЫ — класс гетероциклич. соединений с 4 атомами азота в шестичленном цикле. Простейшие Т. $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4$, мол. в. 82,06, теоретич. возможны в виде трех изомеров; из них известны производные только двух: 1, 2, 3, 4-Т. (озототетразина, I) и 1, 2, 4, 5-Т. (II). Последний образует пурпурно-красные призмы (взрывает при нагревании), т. пл. 99°, летуч при комнатной темп-ре. В воде образует нейтральный темно-красный р-р; растворим в спирте, эфире, жидком аммиаке; его производные и он сам могут быть получены исходя из



диазоуксусного эфира:



Производные 2,3-дигидро-Т. (I) — озотетразина — получают мягким окислением озазонов:

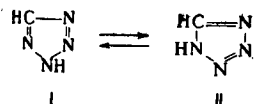


Т. легко перегруппировываются с сужением цикла в соответствующие триазолы.

Лит.: Неницеску К. Д., Органическая химия, пер. с рум., т. 2, М., 1963, с. 752; Richter V., The chemistry of the carbon compounds, v. 4, N. Y., 1947, p. 323—24.

Р. Р. Галле.

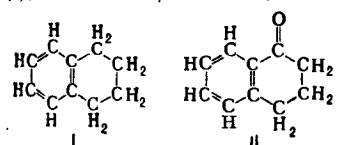
ТЕТРАЗОЛ — гетероциклич. соединение, образует производные двух таутомерных форм (I и II), кристаллы; т. пл. 156°, легко сублимируется; растворим в воде.



Сильная кислота, окрашивающая лакмус, образует соли с щелочными металлами, описаны также соли Ва, Аг, Си и Нг. Обладает свойствами ароматич. соединений; Т. устойчив к окислителям, HCl; при обработке конц. серной к-той разлагается с образованием CO₂, N₂ и NH₃. Т. получен взаимодействием цианистого водорода с азотистоводородной к-той: HCN + N₂H → CH₂N₂. К производным Т. относится лекарственный препарат *коразол*.

Лит.: Morton A., The chemistry of heterocyclic compounds, N. Y.—L., 1946. М. Н. Преображенская.

ТЕТРАЛИН (1,2,3,4-тетрагидронафталин) C₁₀H₁₂ (I), мол. в. 132,20 — бесцветная жидкость с запахом, напоминающим нафталин; т. кип. 207,57°;



т. пл. — 35,8°; d_4^{20} 0,9702; n_D^{20} 1,54135; вязкость 2,20 *спуаз* (20°); теплотемп-ность С

0,403 кал/г (15—18°). Т. нерастворим в воде, ограниченно растворим в метаноле, неограниченно — в высших спиртах, диэтиловом и других эфирах, углеводородах; растворяет нафталин (20 г на 100 г Т.), серу (3% при 20°, 40% при 100°). По химич. свойствам близок к алкиламещенным бензола. В присутствии катализаторов (Ni, Pt, Cr₂O₃ и др.) при высоких темп-рах Т. дегидрируется в нафталин, при более низких темп-рах гидрируется до декалина. При действии водорода под давлением в присутствии катализатора происходит термич. гидрогенолиз гидрированного кольца с образованием смеси бензола и его алкиламещенных. При комнатной темп-ре Т. хлорируется в ароматич. кольцо, при высоких темп-рах — в гидрированное.

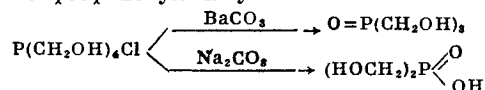
Гидрированное кольцо Т. легко окисляется, образуя на воздухе при комнатной темп-ре перекиси; при 60—100° образуется 1-перокситетралин. Хромовая к-та легко окисляет Т. в α-тетралон (II). Как ароматич. углеводород, Т. легко сульфировается и нитруется: с концентрированной H₂SO₄ дает смесь тетралин-6-и тетралин-5-сульфокислот, с нитрующей смесью — моно- и динитротетралины, к-рые при восстановлении образуют соответствующие амины. Т. содержится в дизельных фракциях нефти, кам.-уг. масле. В

пром-сти Т. получают гидрированием предварительно очищенного от сернистых соединений нафталина на никелевых катализаторах при 200° под давлением водорода. Т. является хорошим растворителем смол (копал и др.), его применяют в составе обезжиривающих средств и протрав, как растворитель и разбавитель инсектицидов и при приготовлении лаков, кремов для обуви; он используется как экстрагент, а в смеси со спиртом служит моторным топливом. Т. используют как сырье для синтеза нек-рых лекарственных веществ и красителей.

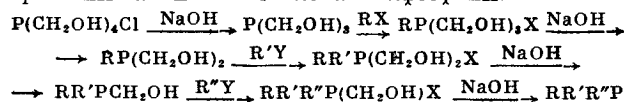
М. И. Розенгарт.

ТЕТРАМЕТИЛОЛФОСФОНИЙ ХЛОРИД P(CH₂OH)₄Cl, мол. в. 190,58 — бесцветные кристаллы, т. пл. 151°; Т. растворим в воде и низших спиртах, горячей уксусной к-те, плохо растворим в горячем хлороформе, нерастворим в эфире и большинстве др. органич. растворителей.

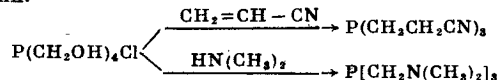
Т. является ценным исходным соединением для синтеза разнообразных фосфорорганич. соединений; при взаимодействии с карбонатом бария он превращается в триметиллолфосфиноксид, а с карбонатом натрия — диметиллолфосфиновую к-ту:



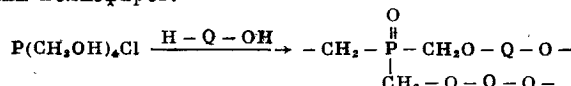
При нагревании с пятихлористым фосфором Т. превращается в тетрачлорметилфосфонийхлорид. При обработке едким натром или триэтиламином образует триметиллолфосфин, на основе к-рого синтезируются третичные алкил- и метилолалкилфосфины:



С акрилонитрилом Т. дает три-β-цианоэтилфосфин, а с диметиламином — три-N,N-диметиламинометилфосфин:

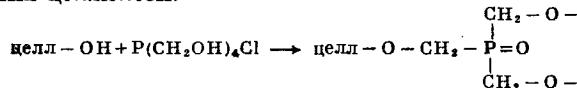


Эти соединения представляют интерес для синтеза фосфорсодержащих высокополимерных соединений. Т. реагирует с гликолями с образованием негорючих полиэфиров:

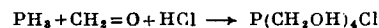


Высокомолекулярные соединения получены также и с полиосновными карбоновыми к-тами и фенолами.

В пром-сти Т. используют для получения термостабильных и негорючих фосфорсодержащих производных целлюлозы:



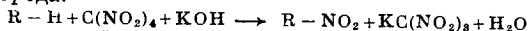
Основным методом синтеза Т. является взаимодействие фосфина с формальдегидом и хлористым водородом:



Лит.: Ривс У., Гутри Д., Хим. и хим. технология, 1957, № 3, 60; Гейфтер Е. Л., Фосфорорганические мономеры и полимеры, М., 1960; Guthrie J. D., Drake G. L., Reeves W., Amer. Dyestuff Reporter, 1955, 44, № 10, 328; Hoffman A., J. Amer. Chem. Soc., 1921, 43, 1684. Э. Е. Нифантьев.

ТЕТРАНИТРОМЕТАН C(NO₂)₄, мол. в. 196,04 — бесцветная подвижная жидкость с резким запахом, напоминающим запах окислов азота; т. затв. 14,2°; т. кип. 125,7°/760 мм (со слабым разл.), 58—59°/100 мм,

46°/36 мм; d_4^{20} 1,63944; n_D^{15} 1,44066, вязкость 1,77 сантипуаз (20°), поверхностное натяжение 30,90 дин/см (15°) и 29,21 дин/см (30°). Теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -8,9$ ккал/моль; теплота сгорания 106,4 ккал/моль, дипольный момент равен нулю. Т. растворим в большинстве органич. растворителей и конц. HNO_3 , нерастворим в воде, H_2SO_4 , многоатомных спиртах. Чистый Т. имеет нейтральную реакцию. Вода медленно гидролизует его с образованием тринитрометана и HNO_3 , конц. водные растворы щелочей полностью разрушают Т. В щелочной среде Т. способен нитровать ароматич. и алифатич. соединения, имеющие подвижный атом водорода:



Т. — сильный окислитель. С горючими веществами образует взрывчатые смеси, по мощности и чувствительности превосходящие *нитроглицерин*. Сам Т. — слабое вторичное взрывчатое вещество, теплота взрыва 457 ккал/кг, объем газообразных продуктов взрыва 670 л/кг, скорость детонации 6400 м/сек в стальной трубе диаметром 21×3 мм, расширение в свинцовом блоке 54 мм. Чувствительность Т. к механич. воздействиям мала, но резко возрастает при попадании малейших примесей горючих веществ, что делает такие смеси чрезвычайно опасными в обращении. Т. корродирует медь, латунь, железо (слабо), не корродирует алюминий, нержавеющие стали. Т. окисляет каучук, полиизобутилен; не взаимодействует со стеклом. При добавке к Т. ~0,2% H_2SO_4 его можно хранить и транспортировать в стальной таре. Получают Т. деструктивным нитрованием ацетиленов [в присутствии $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$], кетена или уксусного ангидрида конц. HNO_3 , содержащей окислы азота; продукт реакции очищают перегонкой под пониженным давлением или перегонкой с водяным паром. Применяют Т. как окислитель в жидких взрывчатых смесях и ракетных топливах, как сырье для получения тринитрометана и в качестве нитрующего агента в лабораторной практике.

Лит.: Орлов в Е. Ю., Химия и технология бризантных взрывчатых веществ, М., 1960.

ТЕТРАНИТРОПЕНТАЭРИТРИТ (ТЭН, пентаэритриттетранитрат) $\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_4$, мол. в. 316,15 — бесцветные кристаллы; т. пл. 141—142°; $d=1,77$; теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = 129$ ккал/моль, теплота взрыва 1400 ккал/кг (H_2O — пар); нерастворим в воде, плохо растворим в метаноле, этаноле, эфире, бензоле, толуоле; хорошо растворим в ацетоне, а также в *тринитротолуоле* и *тетриле*. При $d=1,6$ скорость детонации 7,9 км/сек. Т. обладает высокой детонационной способностью и чувствительностью к механич. воздействиям и является одним из самых мощных и опасных в обращении вторичных взрывчатых веществ. При нагревании до 100° и выше Т. в жидком агрегатном состоянии (в растворе или расплаве) разлагается со скоростью, близкой к скорости распада *нитроглицерина*. В твердом состоянии скорость распада Т. раз в 60 меньше, чем в жидком. Подобно другим *нитроэфирам*, Т. разлагается с сильным самоускорением, при 200° — самовоспламеняется, обычно с сильным взрывом.

Получают Т. этерификацией (нитрованием) пентаэритрита $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ конц. азотной к-той при темп-ре не выше 20°. После этерификации Т. промывают, перекристаллизуют из ацетона и иногда флегматизируют (покрывая кристаллы тонким слоем парафина, церезина и др.) для уменьшения чувствительности к механич. воздействиям.

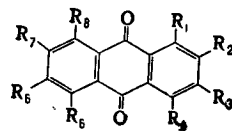
Т. применяют гл. обр. для изготовления детонирующего шнура, вторичных зарядов капсул-детонаторов (см. Средства инициирования) и промежуточных детонаторов, а также в качестве сенсibilизатора аммиачно-селитренных взрывчатых веществ (см. Амми-

ны, *Предохранительные взрывчатые вещества*). В некоторых странах сплав Т. с тринитротолуолом (пентолит) применяют для снаряжения боеприпасов. Лит.: Горст А. Г., Пороха и взрывчатые вещества, 2 изд., М., 1957; Будников М. А. [и др.], Взрывчатые вещества и пороха, М., 1955; Орлова Е. Ю., Химия и технология бризантных взрывчатых веществ, М., 1960.

Б. Н. Кондриков.

ТЕТРАОКСИАНТРАХИНОНЫ — производные *антрахинона*, содержащие четыре гидроксильные группы в различных положениях. Синтетич. Т., такие как 1,3,5,7-Т., или антрахризон (получаемый конденсацией двух молекул 3,5-диоксибензойной к-ты), и 1,4,5,8-Т. применяют как промежуточные продукты для произ-ва ценных антрахиноновых красителей (ализарин, цианин, зеленый 5Г, антраценовый синий ВР, целитоновый прочно-сине-зеленый Б и др.).

Многие Т. — природные красящие вещества общей ф-лы:



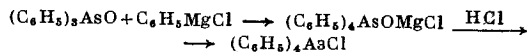
Цинодоитин — $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{OH}$, $\text{R}_5=\text{CH}_3$
 Катенарин — $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{OH}$, $\text{R}_5=\text{CH}_3$
 Копареолитин — $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{OH}$, $\text{R}_5=\text{CH}_3$
 Родокладоновая к-та — $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{OH}$,
 $\text{R}_5=\text{COOCH}_3$, $\text{R}_6=\text{CH}_2\text{OH}$
 Каримновская к-та — $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{OH}$, $\text{R}_5=\text{CH}_3$,
 $\text{R}_6=\text{COOH}$, $\text{R}_7=\text{CO}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3$
 Кермесовая к-та — $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{OH}$, $\text{R}_5=\text{CH}_3$,
 $\text{R}_6=\text{COCH}_3$

Т. окрашены в красный цвет различных оттенков. Они встречаются в продуктах обмена плесневых грибов, в панцире некоторых насекомых, коре/растений, плодах. Природные Т. почти не применяются.

Лит.: Венк атара ман К., Химия синтетических красителей, пер. с англ., т. 2, М., 1957, с. 950—954; Когаи И. М., Химия красителей, 3 изд., М., 1956, с. 503—505; Joshi B., в сб.: Recent progress in the chemistry of natural and synthetic colouring matters and related fields, N. Y., 1962.

Н. С. Вульфсон.

ТЕТРАФЕНИЛАРСОНИЯ ХЛОРИД $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$, мол. в. 418,80 — белые кристаллы; т. пл. 258—260°, легко растворим в воде с образованием дигидрата, к-рый теряет воду при 100°, растворим также в спирте. Получают Т. х. взаимодействием реактива Гриньяра с окисью трифенилмышьяка с последующей обработкой кислотой:



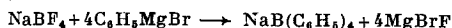
При диссоциации в водных р-рах этот реагент дает ионы $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$, образующие малорастворимые соли со многими анионами, напр. ReO_4^- , MnO_4^- , JO_4^- , HgCl_4^{2-} , SnCl_6^{2-} , CdCl_4^{2-} , ZnCl_4^{2-} , что используется в аналитич. химии для гравиметрич. и титриметрич. определений элементов, входящих в состав анионов. Некоторые из этих солей количественно экстрагируются хлороформом. Т. х. применяется для отделения экстракцией Re от Mo [рений (VII) количественно экстрагируется хлороформом из щелочной среды при pH 8—9]; для выделения технеция из радиоактивных MoO_3 и U_3O_8 ; для экстракции Mn (VII). Элементы, образующие анионные комплексы с роданидом $[\text{Fe}(\text{II})]$, $[\text{Co}(\text{II})]$, $[\text{Mo}(\text{V})]$, образуют с хлоридом трифенилметиларсония соли, экстрагируемые о-дихлорбензолом. Бор может быть количественно экстрагирован хлороформом в виде $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+ \cdot \text{BF}_4^-]$.

Лит.: Welcher F. J., Organic analytical reagents, v. 4, N. Y.—L., 1948; Моррисон Дж., Фрейзер Г., Экстракция в аналитической химии, пер. с англ., Л., 1960.

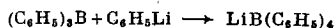
И. П. Ефимов.

ТЕТРАФЕНИЛБОРНАТРИЙ $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNa}$, мол. в. 342,22 — бесцветное вещество, растворимое в воде,

температура начала разложения $\sim 200^\circ$. Получают действием бромистого фенилмagnия на борофторид натрия:



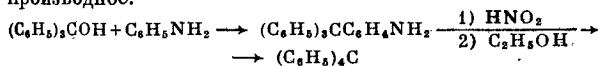
Известны и другие методы синтеза. Аналогичную соль лития, также растворимую в воде, т. разл. 140° , получают из трифенилбора и фениллития:



Т.— ценный аналитич. реагент для гравиметрич. и титриметрич. определения калия в форме $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$. Состав осадка соответствует формуле $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, эквивалентный вес равен 358,34, термически устойчив (температура начала разложения 265°), плохо растворим в воде. Осаждение можно выполнять количественно в присутствии натрия, лития и щелочноземельных элементов, ряда анионов. Т. (Na, Li) можно применять для обнаружения и определения также NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl(I) и нек-рых др. ионов. Соединения с металлами имеют белый цвет, нерастворимы в воде и являются ионными по своей природе. Все соли с тетрафенилбор-анионом нерастворимы в неполярных растворителях и относительно растворимы в различных полярных растворителях, включая ацетон, диоксан, диметилформамид, ацетонитрил. Соединения $\text{RbB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ и $\text{CsB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ экстрагируются нитробензолом. Начало разложения солей Rb 240° , Cs 210° и Tl(I) 180° . Соответствующие осадки устойчивы при обычной температуре и могут быть использованы для гравиметрич. определения указанных ионов. Т. применяют также для идентификации ряда катионов (солей аммония, фосфония, арсония, ферриция, тропилия и др.), для определения органич. аммониевых оснований и алкалоидов.

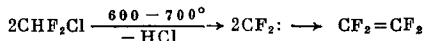
Лит.: Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1955, № 1, 187; Wittig G., Raff P., Ann., 1951, 573, 195; Flaschka H., Barnard A. J., в кн.: Advances in analytical chemistry and instrumentation, v. 1, N. Y.—L., 1960. И. П. Ефимов, Н. А. Несмеянов.

ТЕТРАФЕНИЛМЕТАН (тетратан) $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{C}$, мол. в. 320,41—бесцветные кристаллы; т. пл. $282,5^\circ$; т. кип. 429° ; растворим в горячем бензоле и дибромэтано; нерастворим в воде, спирте, уксусной к-те и эфире. Т.— очень устойчивое соединение; он не реагирует с р-ром калия в жидком аммиаке; деструктивно гидролизуется лишь при 280° и под высоким давлением с образованием дициклогексилметана и трициклогексилметана. С дымящей азотной к-той Т. образует тринитропроизводное. Т. получают с небольшим выходом взаимодействием трифенилхлорметана с фенилмагнибромидом; лучше получать его через аминок-производное:

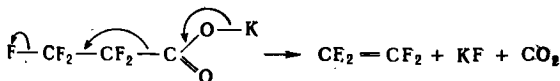


Н. П. Гамбарян.

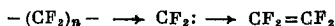
ТЕТРАФТОРЭТИЛЕН $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, мол. в. 100,02—газ без цвета и запаха, нетоксичен; т. кип. $-76,3^\circ$, т. замерз. $-142,5^\circ$, $t_{\text{крит.}} 33,3^\circ$, $p_{\text{крит.}} 37,8 \text{ атм.}$, плотн. 1,519 (при темп-ре кипения). Нерастворим в воде, растворим в органич. растворителях. Т. получают пиролизом дифторхлорметана (фреона-22):



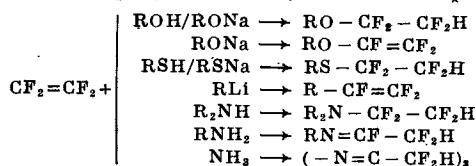
Т. может быть получен пиролизом Na- или K-соли перфторпропионовой к-ты:



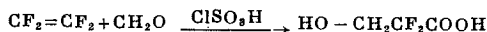
или политетрафторэтилена при $500-700^\circ$ в вакууме:



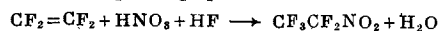
Т. легко взаимодействует с нуклеофильными реагентами и образует, в зависимости от их характера и условий реакции, продукты присоединения по двойной связи и продукты замещения атомов фтора:



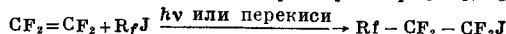
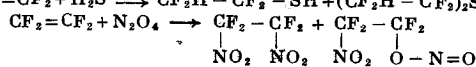
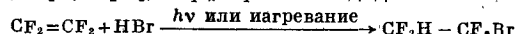
Т. способен также к реакциям с электрофильными реагентами. Так, он вступает в конденсацию с формальдегидом:



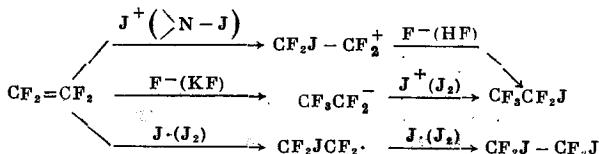
и в реакцию нитрофторирования:



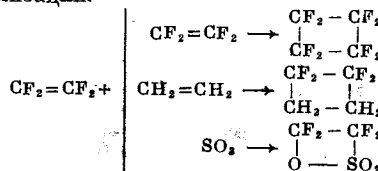
По гомолитич. механизму Т. взаимодействует с HBr , H_2S , N_2O_4 , перфторалкилиодидами:



Галогенирование Т. в зависимости от реагентов и условий реакции может происходить по электрофильному, нуклеофильному и радикальному механизмам:



Т. вступает в характерные для фторолефинов реакции циклизации:

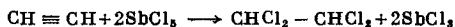
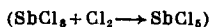


Окисление Т. приводит к окиси Т. и COF_2 , каталитич. гидрирование над Pd/C — к $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{H}$. Пиролиз Т. при $600-800^\circ$ и атмосферном давлении дает $\text{CF}_3-\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ и $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CF}_2$, наряду

с $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2\text{CF}_3$ и $\text{CF}_3-\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}_3$. В присутствии перекисных катализаторов Т. вступает в реакции теломеризации, напр.: $\text{ClCF}_2\text{CFClJ} + n\text{CF}_2=\text{CF}_2 \rightarrow \text{ClCF}_2\text{CFCl}-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{J}$ и полимеризации с образованием политетрафторэтилена. Б. Л. Дяткин.

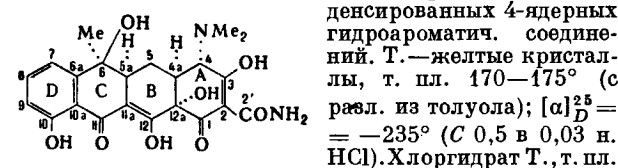
ТЕТРАХЛОРЭТАН $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{H}_2$, мол. в. 167,86; известны оба изомера: 1,1,1,2-тетрахлорэтан (т. пл. $-70,21^\circ$, т. кип. $130,2^\circ$, $n_D^{20} 1,48211$, $d_4^{20} 1,54055$) и 1,1,2,2-тетрахлорэтан, или симметрич. Т. (т. пл. $-43,8^\circ$, т. кип. $146,2^\circ$, $d_4^{15} 1,60255$, $n_D^{15} 1,49678$). Оба изомера бесцветные жидкости с запахом, напоминающим запах хлороформа; хорошо растворимы в органич. растворителях, плохо — в воде (в 100 г воды при 20° растворяется 0,109 г 1,1,1,2-Т. и 0,288 г симметрич. Т.). 1,1,1,2-Т. можно получить хлорированием дихлорэтана или 1,1,2-трихлорэтана, а также изомеризацией симметрич. Т. (нагреванием с AlCl_3 при

110°). Симметрич.-Т. обычно получают жидкофазным хлорированием ацетилен в присутствии SbCl_3 :



Химич. свойства 1,1,1,2-Т. и симметрич. Т. во многом сходны. Так, оба при хлорировании дают пентахлорэтан и гексахлорэтан, нагревание до 400—450° или кипячение с известковым молоком приводит к отщеплению HCl и образованию *трихлорэтилена* — важного растворителя жиров, смол, каучука. Дехлорирование симметрич. Т. влажным цинком приводит к образованию смеси *цис*- и *транс*-изомеров 1,2-дихлорэтилена. Симметрич. Т. хорошо растворяет фосфор, серу, жиры и др., но применение его ограничено вследствие токсичности (сильный почечный и печеночный яд). Предельно допустимая концентрация его паров в воздухе 0,001 мг/л. В. Н. Фросин.

ТЕТРАЦИКЛИН — антибиотик из группы тетрациклинов, представляющих собой производные конденсированных 4-ядерных гидроароматич. соединений. Т. — желтые кристаллы, т. пл. 170—175° (с разл., т. пл. 170—175°) (с разл. из толуола); $[\alpha]_D^{25} = -235^\circ$ (С 0,5 в 0,03 н. HCl). Хлоргидрат Т., т. пл. 214° (с разл.); бромгидрат, т. пл. 222—224°; пикрат, т. пл. 168—175° (с разл.). Т. амфотерен, образует соли с кислотами и с щелочами. Для него характерно образование комплексов с катионами многовалентных металлов, борной и фосфорной к-тами, гексаметафосфатом натрия и др. С мочевиной дает нерастворимый аддукт.

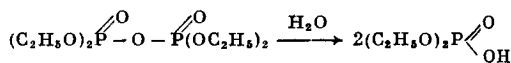


С химич. точки зрения Т. представляет собой полиоксиполи-β-карбонильное соединение гидроацетонового ряда. Комплексообразование у Т. протекает преим. по diketонной группе C_{11} — C_{12} . Эта же группировка обуславливает неустойчивость Т. в гидролитич. условиях, особенно при повышенных значениях рН, когда легко протекает расщепление связи C_{11} — C_{12} , а затем C_{12} — C_{12a} . Т. способен претерпевать разнообразные превращения по другим функциональным группам, напр. дегидратацию CONH_2 в CN , эпитермизацию Me_2N -группы, ее восстановительное отщепление (селективно или наряду с C_{12} — OH), гидрогенолиз C_6 — OH , C_{5a} — C_6 -дегидратацию, образование C_6 — C_{12} полукеталей и др. Т. образуется при ферментации *streptomyces aureofaciens*, *s. sayamaensis*, *s. fuscifaciens*, *s. viridifaciens*, *s. feofaciens*, *s. persimilis* и ряда др. актиномицетов, причем его содержание в культуральной жидкости может достигать 5—10 г/л. Т. обладает высокой антибиотич. активностью против различных грамположительных, грамотрицательных и кислотоустойчивых бактерий, ряда риккетсий, крупных вирусов и простейших. Благодаря этому, а также его низкой токсичности Т. является одним из самых мощных химиотерапевтич. средств. Он успешно применяется для лечения пневмонии, бруцеллеза, бактериальной септицемии, коклюша, скарлатины, дизентерии, сифилиса, гонореи, сыпного тифа, амебиаза, инфекций дыхательных путей и желудочно-кишечного тракта и многих других заболеваний. В основе антибиотич. действия Т., вероятно, лежит подавление им синтеза белков. Основным активным центром молекулы Т. является, по-видимому, кето-енольная группировка C_{11} — C_{12} , обеспечивающая присоединение Т. к специфич. металлсодержащему рецептору.

Лит.: Шемякин М. М. [и др.], *Химия антибиотиков*, т. 1, М., 1961, с. 180; Barrett G. C., J. Pharm. Sci., 1963, 52, № 4, 309; Blackwood R. K., Stephens C. R., J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, № 13, 2736. Ю. Берлин.

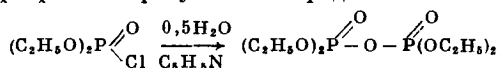
ТЕТРАЭТИЛПИРОФОСФАТ (тетраэтиловый эфир

пирофосфорной кислоты) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}=\text{O}-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, мол. в. 232,08 — бесцветная жидкость; растворим в бензоле, сероуглероде, ацетоне, эфире, четыреххлористом углероде, нерастворим в холодной воде и бензине; т. кип. 155—155,5°/5 мм, 144—144,5°/3 мм; d_4^{20} 1,1901; n_D^{20} 1,4222; вязкость 0,0518 г/см·сек (25°). Т. — эффективное фосфорилирующее средство; реагирует с первичными и вторичными аминами с образованием амидофосфатов и спиртами с образованием триалкилфосфатов. При 50—60° Т. быстро гидролизуются водой до диэтилфосфата:



Т. разлагается PCl_5 с выделением хлористого этила и этилена.

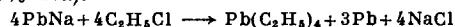
Т. получают: контролируемым гидролизом диэтилхлорфосфата в присутствии пиридина:



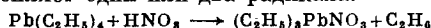
взаимодействием диэтилхлорфосфата с диэтилфосфорной к-той в присутствии третичного амина, а также реакцией триэтилфосфата с фосфорным ангидридом или хлорокисью фосфора. Т. — контактный инсектицид, используется гл. обр. для садовых культур.

Лит.: Везер В. и Дж. Р., Фосфор и его соединения, [т. 1], пер. с англ., М., 1962; Schradeg G., Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäure, 3 Aufl., Weinheim, 1963. Э. Е. Нифантьев.

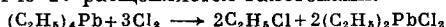
ТЕТРАЭТИЛСВИНЕЦ (ТЭС) $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$, мол. в. 323,4 — металлоорганическое соединение, летучая бесцветная жидкость; т. кип. 195° (с разл.), 108,4°/40 мм, 82°/13 мм; d_4^{20} 1,6524; n_D^{20} 1,5195; $t_{\text{крит.}}$ 380° (расч.), $p_{\text{крит.}}$ 21 атм (расч.); вязкость 0,87 стпуз (20°); поверхностное натяжение 28,5 дин/см (20°). Давление пара при 0—70° вычисляют по формуле $\log p = -9,4280 - 2938/T$. Получают Т. в пром-сти взаимодействием хлористого этила со сплавом свинца с натрием (ок. 10% Na):



При реакции образуются свободные радикалы, к-рые алкилируют свинец. Одновременно происходит диспропорционирование и сдвигание радикалов; поэтому побочно образуются этилен, этан и бутан. Реакцию проводят в атмосфере азота. Т. разлагается на свету, выделяя свинец. При действии сильных минеральных к-т отщепляет один или два радикала:



Еще легче Т. расщепляется галогенами:

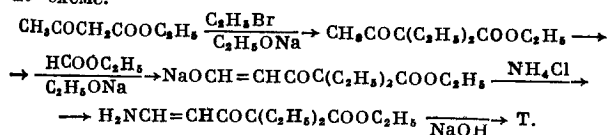


Т. применяют как антидетонатор в бензинах для карбюраторных двигателей внутреннего сгорания. Добавка Т. в виде т. наз. этиловой жидкости составляет обычно 0,20—0,75 мл на 1 л бензина в зависимости от октанового числа и назначения бензина. Главный недостаток Т. — его чрезвычайная токсичность, к-рая усугубляется тем, что он летуч и проникает через кожу. Поражает гл. обр. центральную нервную систему. Предельно допустимая концентрация паров в воздухе 0,000005 мг/л. См. также *Антидетонаторы моторных топлив*.

Лит.: Коршаков В. В., Колесников Г. С., Тетраэтилсвинец, М.—Л., 1946. Н. А. Несмеянов.

ТЕТРИДИН (перседон, 2,4-диоксо-3,3-диэтил-1,2,3,4-тетрагидропиридин) $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, мол. в. 167,21 — белый кристаллич. порошок; т. пл. 94—98°; хорошо растворим в горячей воде, спирте и эфире. При нагревании Т. с 2,4-динитрохлорбензолом в спирте

с последующим подщелачиванием появляется красное окрашивание. При кипячении с 30%-ным водным р-ром щелочи выделяется аммиак. Количественное определение Т. основано на разложении препарата бихроматом калия и серной к-той с последующим подщелачиванием и отгонкой аммиака, к-рый поглощают 4%-ным р-ром борной к-ты и титруют соляной к-той (индикатор — смесь метилового красного и метилевого синего). Т. получают из ацетоуксусного эфира по схеме:



Т. малотоксичен; применяют как снотворное средство; сон, вызываемый Т., близок к естественному, наступает через 20—30 мин. после приема препарата и продолжается 5—7 час.

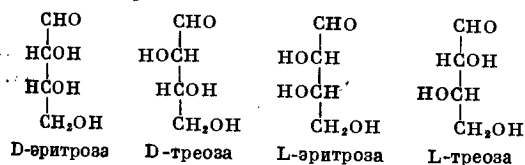
Лит.: Струков И. Т., Колганова О. А., Потапова В. Г., Мед. пром-сть, 1959, № 9; Бекетов А. И., Фармакология и токсикология, 1958, 21, № 4. Л. Н. Язонттов.

ТЕТРИЛ (тринитрофенилнитрамин, 2,4,6-Н-тетранитро-*N*-метиламинобензол) $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_8$, мол. в. 287,15 — белые кристаллы, желтеющие на свету; т. пл. 129,45° (с разл.); т. затв. 128,5°; плотн. 1,73; уд. теплоемкость при 20° 0,218 кал/г·град; теплота сгорания 836,5 ккал/моль; теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -4,70$ ккал/моль. Т. хорошо растворим в ацетоне, бензоле, дихлорэтано, конц. HNO_3 , хуже — в спирте, эфире; практически нерастворим в воде, четыреххлористом углероде, сероуглероде. При нагревании с водными растворами щелочей Т. образует пикраты, с NH_3 — пикамид. Количественно Т. определяют по нитраминным группам в нитрометре (объемное определение NO , полученной восстановлением NO_2 , отщепляющейся при действии конц. H_2SO_4 и металлич. ртути) и титрованием TiCl_2 .

Получают Т. нитрованием серноокислых р-ров *N*-метил- и *N,N*-диметиланилина и 2,4-динитро-*N*-метиланилина серноазотными смесями. Т. — вторичное взрывчатое вещество, термически менее стойкое, чем тротил и пикриновая к-та; т. всп. 190°; $Q_{\text{всп.}} = +100$ ккал/кг; скорость детонации 7200 м/сек (при плотн. 1,63); расширение в свинцовом блоке 340 мм; обжатие свинцового столбика (бризантность) 19 мм; объем газообразных продуктов взрыва 760 л/кг; чувствительность к удару ~60% взрывов при падении груза в 10 кг с высоты 25 см; легко пресуется до высокой плотности (1,71 при давлении 2000 кг/см²). Т. применяют для снаряжения капсулей-детонаторов (вторичный заряд) и промежуточных детонаторов.

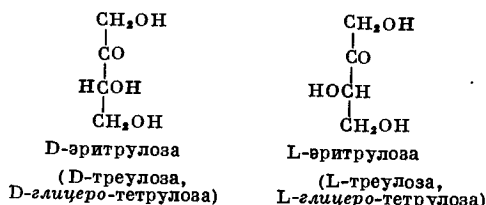
Лит.: Орлова Е. Ю., Химия и технология бризантных взрывчатых веществ, М., 1960; Горст А. Г., Химия и технология нитроосоединений, М., 1940. В. Ф. Жилин.

ТЕТРОЗЫ — моносахариды, содержащие 4 атома углерода; в зависимости от характера карбонильной группы Т. делятся на альдотетрозы и кетотетрозы. Известны 4 оптически активные альдотетрозы: D- и L-эритрозы, в к-рых гидроксильные группы занимают *цис*-положения, и D- и L-треозы, гидроксилы к-рых находятся в *транс*-положении:



Получены также рацемич. D, L-формы эритрозы и треозы.

Известно 2 оптически активные формы кетотетрозов: D- и L-эритрулоза:



Получена также рацемическая D,L-эритрулоза.

Большинство Т. получены в виде сиропов, в кристаллич. виде выделена только D-треоза (т. пл. 126—132°). Ниже приводятся значения $[\alpha]_D$ различных Т.

Тетроза	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$ равновесной системы в воде
D-Эритроза	+1°	—14,5°
L-Эритроза	+1,3°	+23,6°; +22,1°
D,L-Эритроза	0°	0°
D-Треоза (α-форма)	+29,1°	+19,6°
L-Треоза	—	—24,6°
L-Эритрулоза	—	+11,4°

Альдотетрозы — простейшие представители моносахаридов; образуют циклич. фуранозные формы; кетотетрозы циклич. форм не образуют. Альдотетрозы в р-рах, помимо фуранозных форм, легко образуют димеры и полимеризуются; кетотетрозы также димеризуются.

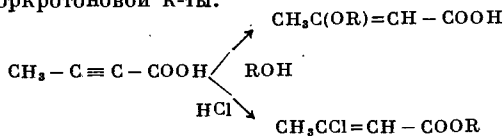
Т. обладают восстанавливающими свойствами, образуют озоны и др. производные, характерные для моносахаридов. При окислении только альдегидной группы в альдотетрозах образуются *тетроновые кислоты*, при окислении и первичной спиртовой группы — двухосновные *тетраровые*, или *винные кислоты* (см. Сахарные кислоты). При восстановлении Т. получают четырехатомные спирты — *тетриты*, или *тетриголы*. Т. в присутствии кислот не образуют фурфурола. Характерными для Т. являются цветная реакция с фруктозой и серной к-той и реакция с фруктозой, серной к-той и цистеином; эти реакции используют для колориметрич. определения Т.

Т. получают обычными методами удлинения углеродной цепи из D- и L-глицеринового альдегида или укорачиванием цепи из соответствующих пентоз или гексоз. В природе свободные Т. не обнаружены. В виде фосфатов встречается D-эритроза, которая является важным промежуточным продуктом в обмене углеводов, животных, растений и D-эритрулоза.

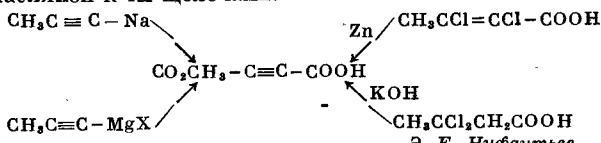
Лит.: Dishe Z., Dische M. R., Biochim. et biophys. acta, 1958, 27, № 1, 184; Comprehensive biochemistry, v. 5, Carbohydrates. Ed. M. Florin, E. H. Stotz., Amst. — L. — N. Y., 1963; Methods in carbohydrate chemistry, ed. R. L. Whistler, M. L. Wolfrom, v. 1, N. Y. — L., 1962. Л. И. Ливенко.

ТЕТРОЛОВАЯ КИСЛОТА (бутин-2-овая кислота) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$, мол. в. 84,07 — бесцветные кристаллы; т. пл. 78°; т. кип. 203°/760 мм, 97°/11 мм; $d_{15}^{15} 1,139$; $n_D^{15} 1,4315$; дипольный момент 2,12D; константы диссоциации в воде: $1,85 \cdot 10^{-3}$ (18°), $2,22 \cdot 10^{-3}$ (25°). Т. к. очень легко растворяется в воде, спирте, эфире. При нагревании до 210° Т. к. декарбоксилируется, причем выделяются двуокись углерода и аллилен. Т. к. реагирует со спиртом в нейтральной среде с образованием β-алкоксикротоновой к-ты, обработка спир-

товым р-ром хлористого водорода приводит к эфирам β-хлоркотоновой к-ты:

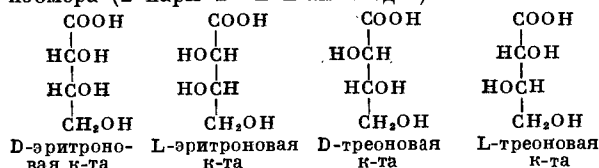


При нагревании Т. к. с минеральными к-тами или щелочами образуется ацетоуксусная к-та. Т. к. получают карбоксилированием пропиленатрия или пропилимагнийгалогенидов, нагреванием α, β-дихлоркотоновой к-ты с динком или обработкой β, β-дихлормасляной к-ты щелочами:



ТЕТРОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

кислоты) $\text{HOOC}(\text{CHON})_2\text{CH}_2\text{ON}$, мол. в. 136,1 — альдоновые кислоты с 4 углеродными атомами в углеродной цепи молекулы. Т. к. содержат по 2 асимметрич. атома углерода в молекуле и образуют 4 стереоизомера (2 пары D- и L-антиподов):



Названия Т. к. даны по альдотетрозам, продуктом окисления к-рых они являются (см. *Тетрозы*). Т. к. в кристаллич. состоянии получены в виде лактонов. Т. к. хорошо растворимы в воде и р-рах едких щелочей, плохо — в большинстве органич. растворителей; дают реакции, характерные для альдоновых к-т. Все Т. к. образуют хорошо кристаллизующиеся бруциновые соли и фенилгидразиды. Нек-рые свойства лактонов Т. к. и фенилгидразидов приведены в таблице.

Кислота	Лактон		Фенилгидразид	
	т. пл., °C	[α] _D	т. пл., °C	[α] _D
D-Эритроновая	103	-73,3°	128	+17,5°
L-Эритроновая	104	+72,5°	127	-17,29°
D,L-Эритроновая	92—95	—	150—151	—
D-Треоновая	—	+33,0°	158	-31,2°
D,L-Треоновая	98	—	—	—

Т. к. получают общими методами синтеза альдоновых к-т, напр. окислением тетроз и тетритов. Образование Т. к. в виде лактонов при окислении тетроз пользуются для характеристики последних.

Лит.: Michael F., *Chemie der Zucker und Polysaccharide*, 2 Aufl., Lpz., 1956; *Methods in carbohydrate chemistry*, ed. R. L. Whistler, M. L. Wolfrom, v. 2, N. Y., 1963.

Л. И. Линевиц.

ТЕТУРАМ (антабус, дисульфид, тетраэтилтиурамдисульфид) $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4$, мол. в. 296,54 — белый кристаллический порошок; т. пл. 69—71°, трудно растворим в спирте и CCl_4 , нерастворим в воде, кислотах и щелочах. При нагревании Т. с сульфитом натрия в присутствии аммиака с последующей обработкой сульфатом меди выделяется коричневый осадок; при действии на Т. бромной воды и последующей обработке хлористым барием выделяется белый осадок. Количество Т. определяют восстановлением 10%-ным раст-

вором сульфита натрия в среде водноспиртового аммиака и титрованием образующегося сульфида 0,1 н. раствором сульфата никеля по индикатору диметилглиоксиму. Т. получают обработкой диэтиламина сероуглеродом; образующуюся диэтиламиную соль N,N-диэтилдитиокарбаминной к-ты окисляют в Т. (окислителями служат галогены, окислы азота и др.). Для медицинского употребления Т. должен быть очищен многократной кристаллизацией из тетрахлорметана и спирта. Т. применяют для лечения хронич. алкоголизма, к-рое проводится только в специализированных психоневрологических лечебных учреждениях.

Лит.: Новак В. Ю., Ж. невропатол. и психиатрии, 1959, 59, вып. 6; Hald J., Jacobsen E., *Lancet*, 1948, 2, № 26, 1001.

Л. Н. Яхонтов.

ТЕФЛОН — см. *Политетрафторэтилен*.

ТЕХНЕЦИЙ (Technetium) Tc — радиоактивный химич. элемент VII гр. периодич. системы Менделеева; п. н. 43. Известно 15 изотопов Т. с массовыми числами 92—105 и 107 (см. цветную вклейку в ст. *Изотопы*). Единственным методом получения Т. являются ядерные реакции. Впервые Т. получен К. Перье и Э. Сегре в 1937 при бомбардировке ядер молибдена дейтронами: $\text{Mo}^{92}(\text{d}, 2\text{n})\text{Tc}^{92}$. В относительно больших количествах Т. образуется в процессе деления ядер урана; выход Tc^{99} при делении U^{235} составляет 6,06%. Количество этого изотопа, получаемое в результате работы энергетич. ядерных установок, исчисляется десятками килограммов. Наличие ничтожных количеств Т. в природных минералах связано, по-видимому, с активацией соседних элементов (молибдена, ниобия и рутения) при воздействии на них космич. излучения, а также с процессом спонтанного деления урана. Обнаружение линий ионизованного Т. в спектре некоторых звезд свидетельствует о возможности синтеза в них Т. Наиболее важным изотопом Т. является Tc^{99} с периодом полураспада $2,12 \cdot 10^5$ лет, энергией β-частиц 0,293 Мэв и сечением активации тепловых нейтронов 22 барна. Конфигурация внешних электронов атома Т. $4\text{d}^5\text{s}$. Энергии ионизации (в эв): $\text{Tc}^0 \rightarrow \text{Tc}^+ \rightarrow \text{Tc}^{2+}$ соответственно равны 7,28; 15,26; 31,9.

Физические и химические свойства. Элементарный Т. впервые был получен в незначительных количествах в 1945 электролизом серноокислых р-ров Т. Миллиграммовые количества металла Т. получают восстановлением водородом сульфида Tc_2S_7 при 1100° или пертехната аммония NH_4TcO_4 при 500—600°. Металлич. Т. может быть выделен также электролитически на меди из 0,2%-ного р-ра NH_4TcO_4 в 2 н. H_2SO_4 с использованием платинового анода при плотности тока 25—30 мА/см^2 . Восстановление Т. на ртутном катоде приводит к образованию амальгамы Т. Металлич. Т. — серебристо-коричневая масса, тускнеющая во влажном воздухе; кристаллизуется в плотно упакованной гексагональной системе, $a=2,473\text{Å}$; $c=4,40\text{Å}$; элементарная ячейка содержит 2 атома. Плотн. 11,487, ат. радиус 1,358Å; ионный радиус Tc^{7+} 0,56Å. Т. пл. 2140°. Уд. электросопротивление $69 \cdot 10^{-6}$ ом·см (100°). Темп-ра, при к-рой начинает обнаруживаться явление сверхпроводимости, для элементарного Т. является наивысшей из всех простых веществ (11,2°K). Т. парамагнетик, его уд. магнитная восприимчивость значительно больше, чем у аналога Т. — рения, и составляет $2,5 \cdot 10^{-6}$ (при 102°K). Т. обладает степенями окисления от 0 до +7, последние наиболее устойчивы; окислительно-восстановительный потенциал (эв): $\text{TcO}_2/\text{Tc}+0,281$; $\text{TcO}_3/\text{TcO}_2+0,83$; $\text{TcO}_4/\text{Tc}+0,477$; $\text{TcO}_4^-/\text{TcO}_2+738$; $\text{TcO}_4^-/\text{TcO}_3+0,65$. В электрохимии. отношении Т. лежит между марганцем и рением. Металлич. Т. не растворяется в холодной и горячей конц. и разб. HCl . В отличие от Re, он нерастворим также в смеси H_2O_2 и раствора NH_4OH , но легко раст-

воряется в царской водке и азотной к-те с образованием TcO_4^- .

Семикисль Tc_2O_7 образуется при нагревании металл. Т. в токе O_2 , при выпаривании водных р-ров NH_4TcO_4 досуха или при добавлении к р-ру пертехната конц. серной к-ты и последующей дистилляции, а также при окислении металл. Т. царской водкой и выпаривании полученного раствора. Tc_2O_7 — сильно гигроскопичное твердое вещество желтого цвета; т. пл. 119,5°; т. кип. 311°; обладает очень слабыми парамагнитными свойствами; хорошо растворяется в воде, диоксиде; при растворении в конц. водных р-рах аммиака образует пертехнат аммония NH_4TcO_4 — негигроскопичные кристаллы розового цвета. Пертехнат-ион устойчив в кислых и щелочных р-рах; лишь в 12 н. р-ре HCl переходит в TcCl_6^{3-} . Медь, никель, свинец и олово в кислых р-рах восстанавливают TcO_4^- до металла. Пертехнаты щелочных металлов обладают значительной термич. устойчивостью. Так, напр., KTcO_4 плавится при 540° и разлагается при 1000°. В настоящее время получено большое количество различных пертехнатов; их растворимость в воде больше растворимости аналогичных соединений рения. Малорастворимые пертехнаты нитрона и тетрафениларсония используют для аналитич. определения Т.

Двуокись TcO_2 образуется в виде коричнево-черного гидрата $\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при катодном восстановлении нейтральных или щелочных р-ров пертехната и при гидролизе р-ров галогенных соединений Тс (IV). Гидрат двуокиси Т. окисляется до TcO_4^- в кислой среде азотной к-той и ионом Ce^{4+} , в щелочных р-рах — перекисью водорода; имеет амфотерный характер и растворяется в кислотах и конц. щелочах. В безводном состоянии получается при термич. разложении NH_4TcO_4 и представляет собой твердое вещество черного цвета, менее летучее, чем Tc_2O_7 ; сублимирует при 1000°, окисляется кислородом до Tc_2O_7 .

При взаимодействии Т. с фтором при 400° образуется гексафторид TcF_6 , золотисто-желтые кристаллы; т. пл. 33,4°; т. кип. 55,3°; ниже —5,3° кристаллизуется в орторомбич. форме, выше — в кубической. При взаимодействии металл. Т. с хлором при 400° образуется гексахлорид TcCl_6 — темно-зеленое, очень легкоплавкое, термически неустойчивое вещество. При стоянии в течение нескольких часов при комнатной темп-ре TcCl_6 переходит в красный тетрагидрид TcCl_4 ; последний можно получить также взаимодействием Tc_2O_7 с CCl_4 в автоклаве при 400°. В отличие от Т., его аналог Re образует с хлором ReCl_5 , к-рый при разложении приводит к ReCl_3 ; ReCl_4 неизвестен. Известны оксигалогениды Т. состава TcO_3X и TcOX_3 (где X — галоген). Триоксифторид TcO_3F — вещество желтого цвета; т. пл. 18,3°; т. кип. 100°, термически устойчиво, в воде гидролизуетс с образованием TcO_4^- . Триоксихлорид TcO_3Cl — твердое вещество, растворимое в органич. растворителях; окситрихлорид TcOCl_3 и окситрибромид TcOBr_3 — коричневые твердые вещества, сублимирующие соответственно при 900° и 400°. Получены также окрашенные кристаллич. вещества типа K_2TcX_6 . Так, гексафторотехнат K_2TcF_6 образуется при сплавлении K_2TcBr_6 с KHF_2 с последующей кристаллизацией из воды.

Сульфид Tc_2S_7 выделяется в виде черно-коричневого игольчатого осадка при обработке сероводородом соляно- и сернокислых р-ров пертехната. Растворяется в холодном водном р-ре аммиака, образуя розовый р-р NH_4TcO_4 . Термич. разложение Tc_2S_7 приводит к аморфному TcS_2 . Кристаллич. TcS_2 полу-

чается при взаимодействии Tc_2O_7 и элементарной серы в автоклаве при 1000° в течение 24 час. TcS_2 получают обработкой TcCl_2 сероводородом. Ка р б и д TcC образуется при выдерживании металл. Т. в газообразной смеси водорода и бензола или нагревании его с большим количеством графита при 700—1100°; кристаллизуется в кубич. решетке с постоянной $a=3,983\text{Å}$; плотн. 11,5. Изучены и более сложные соединения Т., в т. ч. комплексные и органические. Пентакарбонил $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ получают действием CO на Tc_2O_7 при 275° и 250 атм в течение 12 час.; это твердое вещество, изоморфное карбонилам марганца и рения; реагируя с галогенами, дает $\text{Tc}(\text{CO})_5\text{X}$ или $\text{Tc}(\text{CO})_4\text{X}_2$. Циклопентадиенил $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Tc}_2$ образуется при взаимодействии TcCl_4 с раствором циклопентадиенила натрия в тетрагидрофуране в течение 4 час. при 50°; золотисто-желтые кристаллы; т. пл. 155°; разлагается водой при комнатной темп-ре; растворяется в 10%-ном водном р-ре тетрагидрофурана. Изучено большое число цианидных комплексов Тс (IV). Высокие коэфф. экстинкции этих комплексов позволяют использовать нек-рые из них для спектрофотометрич. определения Т. Получены также комплексные соединения Т. с купферроном, гидроксил-амином и др. органич. веществами.

Выделение и определение. Из смеси продуктов деления урана Т. может быть выделен экстракцией Тс (VII) из кислой среды трибутилфосфатом, хлороформным р-ром тетрафениларсония и нек-рыми другими органич. растворителями. Для отделения Т. от молибденовой мишени удобен хроматографич. метод, основанный на поглощении Т. анионитом с последующим вымыванием его с колонки р-ром NH_4CNS . В ряде случаев удобны методы выделения Т., основанные на дистилляции Tc_2O_7 при 550° или TcO_4^- из сернокислой среды в слабом токе воздуха. В качестве носителя Т. часто используется рений (см. Носители в радиохимии). Методы разделения Т. и рения могут быть основаны на различной летучести их хлоридов, на различной растворимости сульфидов в 9н. HCl , неодинаковой устойчивости фталоцианидных комплексов и т. д. Значительная уд. активность Т. ($37,8 \cdot 10^3$ распадов/мин·микрограмм) дает возможность производить определение Т. радиометрич. анализом; чувствительность этого метода 10^{-8} г. Удобно также определять Т. нейтронно-активационным анализом, основанным на образовании короткоживущего изотопа $\text{Tc}^{100}(T_{1/2} = 16 \text{ сек.})$ при облучении медленными нейтронами Tc^{99} ; чувствительность метода $2 \cdot 10^{-11}$ г. ИК-спектроскопия дает возможность определять миллиграммовые количества Т. в виде пертехната тетрафениларсония. Для аналитич. определения Т. могут использоваться также полярографич. методы, основанные на ступенчатом восстановлении Тс (VII), и методы осаждения, основанные на осаждении сульфида Т. и нек-рых труднорастворимых пертехнатов (таллия, серебра, нитрона, тетрафениларсония).

Применение. Т. нашел применение в качестве ингибитора коррозии. Исключительная антикоррозионная устойчивость Т. позволяет использовать этот элемент как конструкционный материал в реакторостроении и точном приборостроении. Высокая темп-ра плавления дает возможность использовать Т. в высоко-температурных термоэлементах. Ввиду отсутствия γ -излучения Tc^{99} является β -стандартом в радиометрии и дозиметрии.

Лит.: Му р и н А. Н. [и др.], Усп. химии, 1961, 30, вып. 2, 274; Гольдманский В. И., Новые элементы в периодической системе Д. И. Менделеева, 3 изд., М., 1964; Schw o c h a u K., Angew. Chem., 1964, 76, № 1, 9; Colton R., Peacock R. D., Quart. Revs, 1962, 16, № 4, 299; Salari G. B. S. [a. o.], J. Chem. Soc., 1963, 2479. М. А. Торопова.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ — система технич. средств и приемов, обеспечивающих безопасность

условий труда. Выполнение всех требований Т. 6. обязательно как для работающего, так и для администрации предприятия, к-рая «не может требовать от нанявшегося работы, сопряженной с явной опасностью для жизни или не соответствующей законам о труде» (КЗоТ, ст. 36). Ответственность за выполнение законодательства о труде и Т. 6. возлагается на руководителя работы. Технич. требования и правила работы определяются характером труда и установлены общегосударственными нормами, основными из к-рых для химич. предприятий являются: «Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий Н 101-54» (1954), «Противопожарные нормы строительного проектирования промышленных предприятий и населенных мест Н 102-54» (1954), «Санитарные правила работы с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений № 333-60» (1960), «Санитарные правила размещения, устройства и содержания складов для хранения сильнодействующих ядовитых веществ (СДЯВ) № 150» (1959), «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением» (1956), «Правила техники безопасности при эксплуатации электротехнических установок промышленных предприятий» (1954). В соответствии с общегосударственными нормами разрабатываются дополнительные правила, инструкции и регламенты. На основании этих документов на каждом объекте организуется система мероприятий по Т. 6.

Нормы для производственных помещений. На основании данных о газообмене человека установлены след. минимальные санитарные нормы производственных помещений: свободная площадь на одного работающего — не меньше 4 м²; объем помещения — 13 м³; воздухообмен: при объеме 13—20 м³ — искусственная вентиляция не менее 30 м³/час, при объеме 20—40 м³ — вентиляция не менее 20 м³/час, при объеме более 40 м³ на одного человека — естественная вентиляция. Для каждого типа помещений установлены след. нормы температуры и относительной влажности воздуха (табл. 1), к-рые являются взаимосвязанными.

Таблица 1

Темп-ра воздуха в помещении, °С	Максимальная влажность при наружной темп-ре, %	
	ниже +10°	+10° и выше
до 21	не нормируется	не нормируется
22	80	то же
23	75	80
24	70	75
25	65	70
26	60	65
27	55	60
28—29	50	55
30 и выше	50	50

В помещениях с большими тепловыделениями предусматривается организованный питьевой режим для поддержания солевого баланса организма и предотвращения судорожной болезни.

Борьба с шумом и вибрациями. Для исключения вредного воздействия производственного шума на организм человека должны соблюдаться след. нормы допустимых уровней громкости звука (табл. 2).

Таблица 2

Шум		Уровень громкости звука, фон
категория	частота, гц	
Низкочастотный . . .	до 350	90—100
Среднечастотный . . .	350—800	85—90
Высокочастотный . . .	свыше 800	75—85

Мероприятия по борьбе с шумом должны предусматриваться при планировании и строительстве объектов, при конструировании и установке аппаратуры, при эксплуатации оборудования и выполнении производственных процессов. Для снижения интенсивности отраженного шума используется звукопоглощающая облицовка стен и перекрытий. Снижение интенсивности механич. шума достигается заменой металлич. элементов конструкции пластмассовыми и использованием глушителей звуковых колебаний. Для индивидуальной защиты от производственного шума рекомендуются использовать против шумовые заглушки, наушники или шлемы.

Для борьбы с вибрациями и сотрясениями, воздействие к-рых на человека совершенно недопустимо, используются амортизирующие приспособления; источники вибраций и сотрясений устанавливаются на самостоятельные фундаменты и упругие опоры; движущиеся части механизмов и машин балансируются и уравниваются; жесткие соединения сопрягающихся элементов оборудования устраняются и заменяются на мягкие или сильфонные; центр тяжести вибрирующего агрегата должен быть размещен ниже плоскости центра тяжести опор.

Для предотвращения глазных заболеваний и, связанных с общей и профессиональной зрительной утомляемостью, следует соблюдать установленные требования естественной освещенности помещений и рабочих мест, предусмотренные «Строительными нормами и правилами СНиП-11-А 8-62». Нормирование искусственной освещенности производится с учетом характера выполняемых работ — необходимой степени точности работы и существующей контрастности детали или изображения на фоне рабочего места. Предупреждение травматизма глаз достигается использованием индивидуальных защитных средств — очков, полумасок, масок и шлемов.

В соответствии с «Указаниями по рациональной цветной отделке поверхностей производственных помещений и технологич. оборудования промышленных предприятий № 181-61» (1961) введена функциональная условная окраска электроини и открытых технологич. трубопроводов, а также предупредительная окраска оборудования, опасного в отношении травматизма или необходимого для обеспечения безопасности труда.

Предохранение от поражений электрическим током. Опасность поражения электрич. током определяется способностью организма человека проводить электрич. ток. Прохождение тока через организм человека или через отдельные части тела вызывает общие поражения — электрич. удары, степень опасности к-рых зависит в основном от силы тока (табл. 3).

Таблица 3

Ощущения	Постоянный ток	Переменный ток
	сила тока, ма	
Слабые покалывания	5	1
Тепловые ощущения	10—15	5
Судороги мышц пальцев	20—25	10
Порог отпускающего тока	40—50	10—15
Паралич конечностей, учащение дыхания	60—80	20—25
Паралич дыхания	90—110	50—80
Паралич сердца, потеря сознания, смерть	> 150	> 100

Система электробезопасности включает: использование безопасных токов, механич. ограждение электроини. оборудования, устройство защитного заземления или зануления, организацию мероприятий индивидуальной защиты. Последние должны включать:

соблюдение санитарной профилактики (допуски к работе и периодические осмотры персонала), специальное обучение персонала правильным приемам работ и использование средств индивидуальной защиты; использование основных защитных средств (диэлектрич. инструмент), дополнительных средств (диэлектрич. перчатки, галоши, коврик, очки и пр.), средств предупреждения (указателей тока, измерителей напряжения, временных заземлений, переносных ограждений, плакатов безопасности и пр.). При поражениях электрич. током пострадавшему должна быть оказана доврачебная и медицинская помощь в соответствии с инструкцией «Первая помощь пострадавшим от электрического тока».

Противохимическая защита (ПХЗ). Основным принципом организации ПХЗ является предотвращение контакта работающих с вредными химич. веществами, что достигается совершенствованием технологии работ (механизация и автоматизация процессов, герметизация оборудования, контроль и автоматич. управление производственными процессами) и использованием санитарно-профилактич. и санитарно-технич. мероприятий. К санитарно-профилактич. мероприятиям относятся: регламентирование порядка приема на работу (инструкция Министерства Здравоохранения СССР, 1949), профилактич. медицинское обслуживание (приказ Министерства Здравоохранения СССР № 443, 1949), правильная организация охраны труда и отдыха, использование лечебно-профилактич. средств. Санитарно-технич. мероприятия должны включать: организацию систем очистки воздуха, использование защитных приспособлений и организацию газоспасательной службы. При организации работы с агрессивными жидкостями необходимыми условиями наряду с приведенными выше способами совершенствования технологии являются наличие индивидуальных средств ПХЗ (защитные очки и щитки, маски и защитная одежда) и организация обмывочных пунктов. При организации работы с ядовитыми газами и парами необходимыми условиями являются герметичность оборудования и оснащение системой очистки воздуха производственных помещений. При этом следует руководствоваться нормативами предельно допустимых концентраций ядовитых газов и паров, предусмотренными Государственной санитарной инспекцией (№ 279, 1959). На месте работ должны быть индивидуальные средства ПХЗ (фильтрующие и изолирующие противогазы и самоспасатели). При работах в условиях выделения производственной пыли должны предусматриваться: использование герметичного оборудования; размещение пылящей аппаратуры в отдельных помещениях; оборудование аппаратуры пылеулавливающими устройствами; оснащение помещений системами очистки воздуха; использование противопыльной одежды, защитных очков и респираторов. В целях профилактики в таких случаях применяют защитные пасты, мази и моющие средства; обязательна организация обмывочных пунктов.

Противорадиационная защита. Меры безопасности при работе с радиоактивными веществами (РВ) зависят от их вида и физич. состояния, количества, радиотоксичности и характера технологич. процесса. Организация противорадиационной защиты (ПРЗ) обязательна при превышении установленных безопасных значений активности изотопов (табл. 4). При организации ПРЗ руководствуются нормами предельно допустимых доз ионизирующих излучений (табл. 5), которые установлены для работающих непосредственно с радиоактивными веществами (категория А), других работников объекта (категория Б) и окружающего населения (категория В).

Таблица 4

группа	Радиотоксичность примеры	Активность (безопасная)	
		удельная, мкюри/г	общая, мкюри
А	Sr ⁹⁰ , Pb ²¹⁰ , Pu, Np, Am	0,002	0,1
Б	P ³² , Co ⁶⁰ , Ba ¹⁴⁰ , U	0,02	1,0
В	S ³⁵ , Sc ⁴⁶ , Ni ⁶³ , As ⁷⁴	0,2	10
Г	H ³ , C ¹⁴ , O ¹⁵ , F ¹⁸	2	100

Таблица 5

Категория облучаемых	А	Б	В
Предельно допустимая доза при внешнем облучении			
мбэр/неделя	100	10	1
бэр/год	5	0,5	0,05

Во всех случаях суммарная доза профессионального облучения не должна превышать дозы (D), установленной формулой возраст — доза $D \leq 5(N - 18)$, где N — возраст человека в годах. Система ПРЗ включает установление санитарно-защитных зон, использование защитных приспособлений и выполнение ряда санитарно-технич. и санитарно-профилактич. мероприятий. Мероприятия по индивидуальной защите включают регламентирование допуска к работе (приказ Министерства Здравоохранения № 136, 1954), использование средств индивидуальной защиты, контроль облучаемости персонала и соблюдение норм личной гигиены. При работах с закрытыми источниками организуется дозиметрич. контроль, при работах с открытыми источниками — дозиметрич. и радиометрич. контроль; при радиометрич. контроле руководствуются нормами предельно допустимых уровней зараженности поверхностей. При всех работах с радиоактивными веществами выставляется знак радиационной опасности. См. также *Защита от излучений радиоактивных веществ, Радиоактивных веществ токсичность, Радиоактивных веществ хранение, Радиоактивность*.

Вентиляция производственных помещений. Вентиляция организуется с целью: уменьшения содержания в воздухе ядовитых химич. веществ и производственной пыли до значений предельно допустимой концентрации и ниже; снижения концентрации горючих газов, паров и аэрозолей до значений, меньших нижнего предела взрываемости; создания нормальных температурных и влажностных режимов в зоне рабочих мест. Эффективность вентиляции оценивается кратностью воздухообмена K (1/час), K -рая зависит от предельно допустимой концентрации M (г/л) и количества вредного вещества C (г/л·час), поступающего в помещение. Требуемый воздухообмен W (м³/час) определяет мощность вентиляции в данном помещении (V м³):

$$K = C/M, \quad W = K \cdot V$$

Вентиляция может быть классифицирована: по типу устройств (естественная или искусственная), по характеру охвата (общеобменная или местная), по направлению воздушного потока (вытяжная или приточная). Естественная вентиляция (форточки, фрамуги, иногда вытяжные трубы или аэрационные фонари) применима при небольших значениях K (до 2—3). Во всех остальных случаях организуется искусственная вентиляция: общеобменная — для кондиционирования воздуха и (или) при значениях $K < 20$, местная — при значениях $K > 20$ и (или) при больших тепловыделениях (теплопотерях). В помещениях с большими

выделением или нарушениями теплового режима местная вентиляция оборудуется открытыми устройствами (зонтами, бортовыми отсосами, воздушными душами, завесами), а помещения для очистки воздуха от вредных примесей — закрытыми устройствами (аспираторами, кожухами-капсулами, вытяжными шкафами). Зависимость значений предельно допустимой концентрации, K и V от категории вредности приведены в табл. 6.

Таблица 6

Категория вредности	Предельно допустимая концентрация, мг/л	K , 1/час	V , м/сек
Мало опасные	$> 0,1$	150—200	0,35—0,50
Опасные	$0,1—0,01$	200—250	0,50—0,75
Особо опасные	$0,01—0,001$	250—350	0,75—1,00
Отравляющие	$\leq 0,001$	350—500	1,0—2,0

Расчет закрытых устройств производится по формулам:

$$W = \frac{M}{0,5 C_m} \frac{м^3}{час}; \quad V = \frac{W}{K} \frac{м^3}{м^3}; \quad F = \frac{W}{V \cdot 3600} \frac{м^2}{м^2}$$

где M — количество поступающей в помещение вредности, г/час; C_m — безусловно опасная концентрация вредности (при экспозиции 30 сек), г/м³; V — объем устройства, м³; F — сечение воздухозаборных отверстий.

Работы с оборудованием, находящимся под давлением, нормируются правилами Госгортехнадзора, к-рые распространяются на все виды оборудования, как стационарные, так и нестационарные (баллоны, цистерны, бочки и др.). Баллоны для сжатых, сжиженных и растворенных газов категоризируются в зависимости от величины рабочего давления (тип А — до 150 атм, тип Б — до 125 атм, тип В — до 30 атм, тип Г — до 6 атм, тип Е — до 3 атм) и маркируются отличительной окраской, цветной полосой и цветной надписью. Проверка качества баллонов производится не реже, чем через 2 года для коррозионно опасных газов, и не реже, чем через 5 лет во всех остальных случаях. Результаты освидетельствования (вес, емкость, рабочее и пробное давление, дата и клеймение) включаются в паспортные данные, наносимые около горловины баллона. При работе с баллонами необходимо избегать ударов, перегревов; при эвакуации баллонов следует оставлять часть газа (не менее 0,5 атм). Требования к цистернам и бочкам для сжиженных газов предусматривают правила эксплуатации, аналогичные приведенным для баллонов.

Работа с взрывоопасными и пожароопасными веществами. При работе с этими веществами необходимо предусматривать мероприятия, предупреждающие возможность возникновения пожаров и взрывов и их распространения. К ним относятся: 1) использование невзрывоопасных или малоопасных веществ, а также применение в качестве добавок инертных газов, флегматизаторов и водяных паров; 2) рациональное размещение оборудования (особенно его герметизация); 4) использование вентиляции и иных защитных устройств, в частности огнепреградителей и разрывных мембран; 5) организация системы электробезопасности; 6) противопожарные мероприятия. См. также *Взрывоопасные вещества, Огнеопасные вещества*.

Для обеспечения электробезопасности при работах с взрыво- и пожароопасными веществами необходимо руководствоваться «Правилами устройства электроустановок» (1957), «Правилами изготовления взрывозащищенного электрооборудования» (1958) и «Правилами защиты от статического электричества и вторич-

ных проявлений молний в производствах химической промышленности» (1958).

Организация системы молниезащиты должна предусматривать защиту от прямого удара молнии и от ее вторичных проявлений (за счет электростатич. или электромагнитной индукций). Защита от прямого удара достигается с помощью системы молниевыводов, каждый из к-рых состоит из молниеприемника, токоотвода и заземлителя. Защита от вторичных проявлений молний достигается включением всего металл. оборудования объекта (технологич. аппаратуры, санитарно-технич. оборудования, элементов здания) в замкнутый электропроводящий контур и его заземление. Основное требование к молниезащитным устройствам — высокая электропроводность; общее сопротивление системы не должно превышать 5 ом для пожара- и взрывоопасных объектов и 10 ом для всех остальных.

Противопожарная защита здания и т.п. Все здания классифицируются на след. категории: А — при работе с легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ) I класса и с горючими газами и парами, имеющими нижний предел взрываемости до 10%; Б — при работе с взрывоопасными аэрозолями и пожароопасными пылями, с ЛВЖ II класса, горючими жидкостями III класса и с горючими газами и парами, имеющими нижний предел взрываемости выше 10%; В — при работе с горючими жидкостями IV класса и горючими твердыми веществами; Г — при работе с горючими веществами, используемыми в качестве топлива, с негорючими материалами в горячем, раскаленном или расплавленном состоянии; Д — при работе с негорючими материалами в холодном состоянии. В зависимости от категории здания и от степени огнестойкости устанавливаются строительные материалы устанавливаются высота (этажность) здания, допустимая площадь застройки между брандмауэрами, нормы противопожарных разрывов между зданиями и предельные расстояния от рабочих мест до эвакуационных выходов. Основными простейшими средствами пожаротушения являются ручные огнетушители различных типов.

Г. А. Соколовский.

ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ — физическое, физико-химич. и химич. методы анализа сырья, полуфабрикатов и готовой продукции, потребляемых или производимых промышленностью. Виды анализов, методы, техника, реактивы и т. п. устанавливаются ГОСТ'ами и ТУ (техническими условиями), к-рые являются обязательными как для поставщика, так и для потребителя. Т. а. охватывает также контроль технологич. процессов на различных стадиях. Такой контроль производится по технологич. регламентам. Напр., контроль химич. состава стали в процессе ее мартеновской плавки производится: после расплавления шихты, после скачивания шлака, после добавления в ванну легирующего компонента, в период «доводки», при разливе из ковша готовой стали в изложницы. В Т. а. используют все основные группы методов анализа: химические (весовые, объемные, колориметрич., газообъемные), физико-химич. (электрохимич., потенциометрич., амперометрич., полярографич., фотоколориметрич., хроматографич. и др.), физич. (рентгеноспектральные, фотометрия пламени, масс-спектроскопические, люминесцентные, активационные, магнитные и др.). С вовлечением в произ-во новых материалов, требования к чистоте к-рых непрерывно повышаются, отдельные методы анализа одной группы не всегда могут удовлетворить требования производства по чувствительности и точности результатов. Это приводит к объединению методов разных групп. Например, в химико-спектральных методах Т. а. спектральному окончанию анализа предшествует химич. подготовка образца с целью концентрирования

микропримесей и отделения мешающих элементов. Современное развитие методики и техники спектрального анализа должно быть отмечено созданием и внедрением в практику н.-и. и заводских лабораторий новых спектральных приборов (установок), так называемых «квантометров» — фотоэлектрических вакуумных спектрометров и фотоэлектрических стилометров. На квантометрах можно производить одновременно до 10 и более определений различных элементов в течение 5—15 мин. с точностью 1—3% относительных. Наша промышленность выпускает подобные установки двух типов — «ДФС-10» и «ДФС-31», а также стилометр «ФС-1». Отдельную группу составляют методы фазового (рационального) анализа, когда определяется не общее содержание данного элемента, а форма его соединения, в виде к-рого он находится в данном материале (в органич. химии — функциональный анализ). Для этой цели наряду с упомянутыми методами анализа имеют применение также оптические методы (петрография и др.), рентгеноструктурный метод, разделение «фаз» по плотности, используется различие их магнитных свойств и др.

Методы Т. а. классифицируют также по назначению на: 1) маркировочные, применяемые для установления соответствия химич. состава материала составу, предусмотренному для его «марки» (сорта). Маркировочные методы должны обладать повышенной точностью; 2) ускоренные («экспрессные») методы служат для контроля химич. состава материала по ходу технологич. процесса; напр., в первых четырех стадиях плавки стали состав жидкой стали устанавливают экспрессными методами; 3) контрольные (арбитражные) методы применяют при возникновении между предприятием-поставщиком и предприятием-потребителем споров о химич. составе материала (подробнее см. *Арбитражный анализ*). Методы каждой из групп характеризуются своей точностью, к-рая выражается величинами допустимых расхождений между параллельными результатами для данного интервала содержания определяемого элемента. Ускоренные методы Т. а., предназначенные для применения лабораториями данной отрасли пром-сти, обычно унифицируются; маркировочные и арбитражные методы, как правило, утверждаются в качестве ГОСТ'ов, т. е. обязательных методов.

Наиболее совершенной формой контроля химич. состава (и др. параметров) материалов, особенно в непосредственной связи их с самими технологич. процессами, является автоматич. непрерывный (саморегистрирующийся) контроль. Примерами могут быть: в металлургии контроль химич. состава печных газов (осуществляется при доменном процессе; конвертерный (бессемеровский) процесс выплавки стали также требует анализа состава газа); в нефтеперерабатывающей и нефтехимич. промышленности контроль состава углеводородных смесей проводят непосредственно на технологич. установках, пользуясь автоматич. хроматографами типа «ХПА-4». Определение состава сложных газовых смесей (по восьми компонентам) и регулирование этого состава достигается с помощью автоматич. масс-спектрометра типа «МХ 1201».

Ультразвуковой экспрессанализатор типа «ЭАС-5» позволяет измерять концентрацию различных электролитов и органич. соединений. Т. а. различных жидких продуктов химич., пищевой и др. отраслей пром-сти осуществляется часто по цвету этих продуктов, проводится непосредственно на технологич. установках («линиях») с помощью автоматич. колориметра типа «АКН-57» (изменение цвета контролируемого продукта фиксируется в виде диаграммы на автоматич. электронном потенциометре).

Для повседневного контроля химич. состава материалов при установке титров растворов, при выполне-

нии арбитражных анализов, а также для разработки новых методов Т. а. и для проверки правильности работы (показаний) лабораторной аппаратуры применяются *стандартные образцы*, представляющие собой эталоны химич. состава анализируемых материалов. Для проведения Т. а. применяют лабораторную среднюю пробу этого материала в виде порошка, стружек, жидкости, газа в зависимости от его агрегатного состояния. Об отборе средней пробы см. *Опробование материалов*.

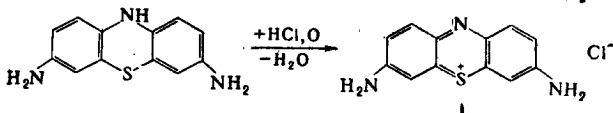
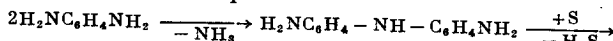
Лит.: Дымов А. М., Технический анализ, М., 1964; Степин В. В. и др., Анализ черных металлов, сплавов и марганцевых руд, М., 1964.

А. М. Дымов.

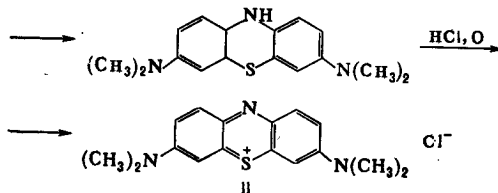
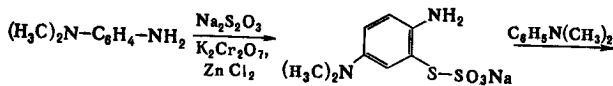
ТИАЗИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ — группа красителей, относящихся к классу *хинониминовых красителей*, для к-рых характерно наличие тиазинового катиона с выровненными связями (заряд распределен между атомами серы и азота) в связи с этим катион Т. к. глубоко окрашен от голубого до сине-фиолетового цвета



Простейшим Т. к. является *тионин* (I), получаемый окислением продукта конденсации пара-фенилендиамина и серы:



Заслуженную популярность завоевал *метиленовый синий* (II), получающийся действием тиосульфата на пара-аминодиметиланилин в присутствии окислителя:

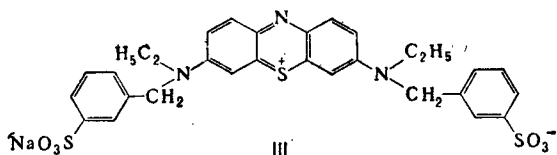


Недостатком этого красивого, яркого и интенсивного красителя является малая прочность к свету. Поэтому им сравнительно редко пользуются для окрашивания текстильных материалов; он нашел применение в произ-ве чернил, как бактерицидное средство, в гистологии, как индикатор в оксидиметрии.

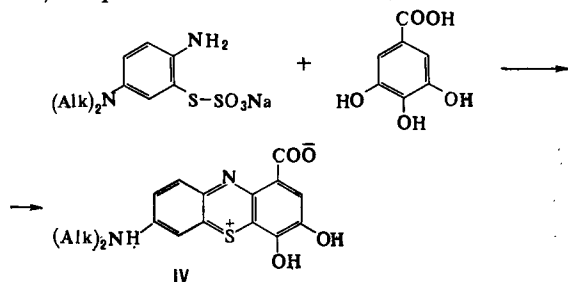
Из простейших производных и аналогов (II) следует назвать *новометиленовый голубой*, содержащий в одном из колец диэтиламиновую группу вместо диметиламиновой. Интересен *основной голубой*, являющийся нитропроизводным метиленового синего. Очень важна для гистологии группа красителей, получающихся при щелочном гидролизе метиленового синего. При этом постепенно отщепляются метильные радикалы из диметиламиногруппы, а затем и аминогруппа заменяется гидроксилом.

Большинство Т. к. представляет основания (окрашенные катионы), образующие соли с минеральными к-тами. В случае амфотерности молекулы красителя он может стать кислотным или протравным. Кислотные красители получают введением сульфогруппы

в промежуточные продукты, реже сульфированием готовых красителей. Напр., краситель т и о к а р м и н Р (III) получают из сульфокислоты этилбензил-фенилендиамин $\text{NaO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$



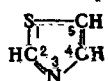
Красители, имеющие протравные группировки, получают обычно конденсацией производных или аналогов галловой к-ты с диалкил-*n*-фенилендиаминами, напр. галлотинин (IV):



Основные Т. к. применяют преим. для крашения шелка и шерсти, растительных волокон, а также для приготовления чернил; кислотные и протравные — для крашения только шерсти, а также в ситцепечатании. Многие Т. к. благодаря тонким различиям в константах ионизации катионов с большим успехом применяют в комбинации с кислотными красителями для окрашивания форменных элементов крови в гистологии. Эти элементы (эритроциты, лейкоциты, лимфоциты, базофилы, эозинофилы и др.) благодаря ничтожным отличиям в константах ионизации своих субстанций окрашиваются при этом в различные цвета.

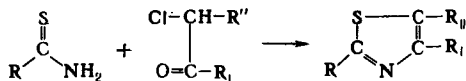
Лит.: Коган И. М., Химия красителей, 3 изд., М., 1956; Венкатараман К., Химия синтетических красителей, пер. с англ., т. 2, Л., 1957. Б. А. Порай-Кошиц.

ТИАЗОЛ $\text{C}_3\text{H}_3\text{NS}$, мол. в. 85,12 — бесцветная жидкость с резким пиридиноподобным запахом; т. кип.

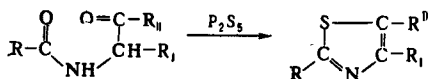


116,8°; $d_4^{25} 1,198$; растворим в воде; слабое основание, константа диссоциации $K_B = 3,3 \cdot 10^{-12}$ (при 25°). Образует соли с сильными минеральными к-тами и четвертичные тиазолиевые соли с галогеналкилами. Т. обладает ароматич. характером. Устойчив к окислителям и восстановителям. При действии брома образует пербромид, в жестких условиях могут быть получены 2-моно- и 2,5-дибромпроизводные. Не дает индифениновую реакцию при нагревании с изатинном и серной к-той. По свойствам близок к пиридину.

Основной метод синтеза производных Т. — реакция Ганча — конденсация α -галогенальдегидов или α -галогенкетонов с тиоамидами:



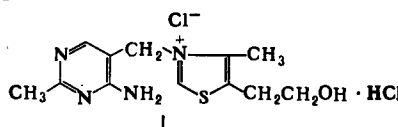
Сам Т. получают конденсацией α -хлорацетальдегида и тиоформамида. Т. и его производные могут быть также получены при действии P_2S_5 на ацилированные α -аминоальдегиды или кетоны:



Структура Т. лежит в основе многих важных биологически активных веществ. Витамин B_1 (тиамин) является производным четвертичной тиазолиевой соли; тиазолидиновое (тетрагидротиазолиевое) кольцо имеется в молекуле пенициллина. Широкое применение в органич. синтезе имеет роданин (2-тионтиазолон-4). Важный сульфамидный препарат норсульфазол (сульфатиазол) является производным 2-аминотиазола.

Лит.: Morton A. A., The chemistry of heterocyclic compounds, N. Y., 1946. М. Н. Преображенская.

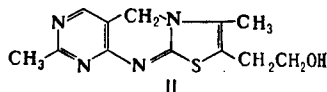
ТИАМИН [витамин B_1 , 4-метил-5- β -оксиэтил- N -(2'-метил-4'-амино-5'-метилпиридил)-тиазолилхлорид хлоргидрат. тиаминхлорид] $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ON}_4\text{SCl} \cdot \text{HCl}$, мол. в. 337,27 —



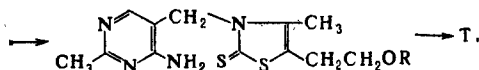
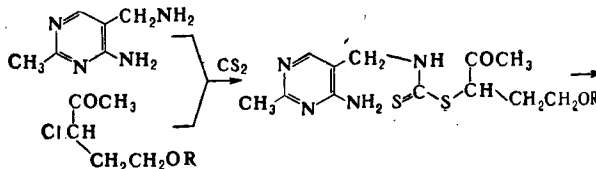
бесцветные моноклинич. иголки со слабым запахом, напоминающим дрожжи или орехи; т. пл. 233—244° и 250—252° (диморфизм, с разл.); спектр поглощения (в воде): 245—247 мкм (при pH 5,5), 235 и 247 мкм (при pH 7); pH 1%-ного водного р-ра 3,58. Т. (I) хорошо растворим в ледяной уксусной к-те, растворим в воде (1 г в 1 мл), в безводном спирте (ок. 0,3 г в 100 мл), в глицерине (ок. 4,5 г в 100 мл), нерастворим в эфире, хлороформе, бензоле, ацетоне.

К четвертичным солям Т., имеющим практич. значение, относятся также: *тиаминдифосфат*; *тиаминбромид* $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ON}_4\text{SBr} \cdot \text{HBr} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, мол. в. 435,19 — бесцветные иголки, т. пл. 220° и 229—231° (диморфизм, с разл.); его растворимость подобна Т.; *тиаминмононитрат* $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ON}_4\text{SNO}_3$, мол. в. 327,37 — бесцветные иголки, т. пл. 164—165° и 196—200° (диморфизм, с разл.); растворим в воде (1 г в 37 мл при 25° и в 3,4 мл при 100°), нерастворим в эфире, хлороформе, бензоле, ацетоне.

Т. устойчив к нагреванию в кислой среде. При действии щелочи на Т. тиазольный цикл молекулы расщепляется с образованием открытой тиольной формы Т., к-рая может быть получена в виде тиаминдисульфида или других производных по тиольной группе. В присутствии щелочи Т. легко окисляется в *тиохром* (II) — желтое вещество, т. пл. 227° (с разл.), обладающее в щелочном р-ре в УФ-свете интенсивной синей флуоресценцией с $\lambda_{\text{макс}}$ 460—470 мкм. В кислой среде Т. устойчив к действию окислителей: H_2O_2 , KMnO_4 , озона. Т. при восстановлении образует биологически неактивный дигидротиамин.



В природе Т. синтезируется растительными клетками и некоторыми микроорганизмами, но не синтезируется животными организмами. Синтетически Т. может быть получен след. способом:



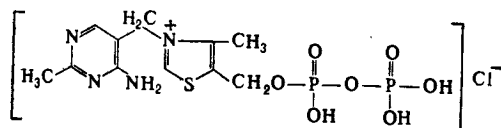
Т. в виде пирофосфата (кокарбоксилазы) входит как простетич. группа в состав ряда ферментов, осуществляющих *декарбоксилирование* и окисление α -кетокислот. Т. применяют для профилактики и лечения

авитаминозного заболевания «бери-бери» (формы периферич. полиневрита, связанного с поражением двигательных и чувствительных нейронов), а также при лечении др. заболеваний нервной системы.

Количественная реакция превращения Т. в тиохром и измерение флуоресценции лежит в основе методов аналитич. определения Т.

Лит.: Березовский В. М., Химия витаминов, 4. М., 1959; Юркевич А. М., Усп. химии, 1964, 33, вып. 4, 418. В. М. Березовский.

ТИАМИНДИФОСФАТ (хлорид тиаминпирофосфорного эфира, кокарбоксилаза, ТДФ) $C_{12}H_{13}O_7N_4ClP_2S$,



мол. в. 460,77 — бесцветные кристаллы, т. пл. 241—243° (с разл.), при кристаллизации с 1 молекулой воды т. пл. 215—216° (с разл.); существует также в виде внутренней четвертичной соли $C_{12}H_{13}O_7N_4P_2S$, мол. в. 424,31, кристаллизуется с 4 молекулами воды, т. пл. 220—222° (с разл.). Т. хорошо растворим в воде, нерастворим в спирте (безводном), ацетоне и др. органич. растворителях. В спектре поглощения водного р-ра Т. имеется характерный максимум при 270 мкм; 0,3%-ный водный р-р хлоргидрата Т. имеет рН 2,23 (25°).

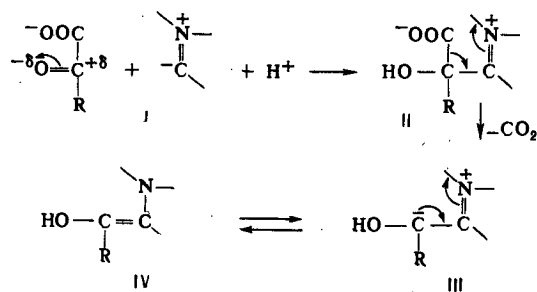
Т. во многом подобен *тиамину*; он стабилен при хранении на холоду; в водных р-рах постепенно превращается в тиаминмонофосфат. При окислении Т. образуется тиохромпирофосфорный эфир, флуоресцирующий в УФ-свете; эта реакция м. б. использована для количественного определения Т. Качественно Т. можно определить методом хроматографии на бумаге с последующим выявлением пятен после их окисления в УФ-свете.

Т. — исключительно важное в биологич. отношении соединение; он присутствует во всех животных и растительных тканях, а также в микроорганизмах, где он является *коферментом* ряда важнейших ферментов или ферментных систем. Из них наибольшее значение имеет фермент *транскетолаза*, а также системы простого и окислительного декарбоксилирования пировиноградной и α -кетоглутаровой к-т (см. *Декарбоксилирование, Цикл трикарбоновых кислот*). В основе механизма каталитич. действия Т. во всех этих реакциях, в соответствии с теорией Бреслау, лежит способность Т. легко диссоциировать в нейтральных водных р-рах с отщеплением протона при втором углеводном атоме тиазольного кольца, в результате чего Т. приобретает структуру биполярного иона.

Ион Т. является его каталитически активной формой, к-рая непосредственно взаимодействует с молекулой субстрата, обеспечивая тем самым осуществление ферментативной реакции. Механизм каталитич. действия Т. принципиально одинаков во всех катализируемых им реакциях.

При декарбоксилировании пировиноградной к-ты ион Т. (I) взаимодействует с пировиноградной к-той с образованием неустойчивого промежуточного соединения (II). Это соединение легко декарбоксилируется и превращается в т. наз. «активный альдегид» (III), представляющий собой ацилкарбанион, в к-ром свободная электронная пара стабилизирована за счет резонансной структуры (IV). Дальнейшие превращения «активного альдегида» зависят от того, в составе какой ферментной системы функционирует Т. В реакции простого декарбоксилирования 2-(α -оксипропил)-Т. (II) расщепляется с образованием свободного ацетальдегида. При окислительном декарбоксилировании остаток альдегида подвергается окислению и переносу

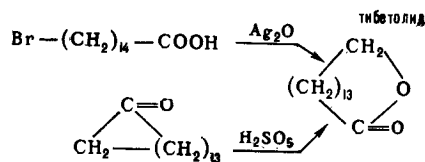
на *кофермент А*, в результате чего образуется ацетил-КоА. По такому же механизму осуществляет свое каталитич. действие Т. и в транскетолазной реакции (см. *Транскетолаза*).



Т. впервые выделен из дрожжей. В промышленности Т. получают синтетически из тиамина и пирофосфорной к-ты с последующим выделением и очисткой на ионообменных смолах. Т. применяют при диабетич. коме, коронарной недостаточности, расстройствах сердечного ритма и др.

Лит.: Штрауб Ф. Б., Биохимия, пер. с венг., Будапешт, 1963; Диксон М., Уэбб Э., Ферменты, пер. с англ., М., 1961; Нейландс Дж., Штумпф П., Очерки по химии ферментов, пер. с англ., М., 1958; Березовский В. М., Химия витаминов, М., 1959; Инграм Л., Механизмы биохимических реакций, пер. с англ., М., 1964; The enzymes, ed. P. D. Boyer, H. Lardy, K. Myrbäck, v. 2, 2 ed., N. Y., 1960, p. 295. В. М. Березовский.

ТИБЕТОЛИД (пентадеканолд-1,15, лактон 15-оксипентадекановой кислоты, экзальтолид) $C_{15}H_{28}O_2$, мол. в. 240,37 — бесцветные кристаллы с запахом мускуса и амбры; т. пл. 37—37,5°; т. кип. 137°/1 мм; 102—103°/0,03 мм; d_4^{23} 0,9447; n_D^{23} 1,4669. Т. получают действием окиси серебра или меди на ω -бромпентадекановую к-ту при нагревании в бензоле или окислением циклопентадеканола к-той Каро по Байеру — Виллигеру:



а также путем деполимеризации линейных полиэфиров пентадеканол-15-овой к-ты. Циклич. система Т. обладает большой устойчивостью, т. к. в ней нет напряжения.

Т. выделен из корня *Angelica anchangelica*; его используют в парфюмерии. Другие лактоны с душистым запахом, применяемые в парфюмерии: 7-гексадецен-

$CH_3-(CH_2)_7CH=CH-(CH_2)_6$
16=лактон, *амбреттолид*
мол. в. 252,38; т. кип. 154—156°/1 мм; d_{20}^{20} 0,95; n_D^{20} 1,4815°; γ -ундекалактон $C_{11}H_{20}O$, мол. в. 184,27; т. кип. 162°/13 мм; d_{25}^{25} 0,9410; n_D^{25} 1,4501; γ -нонлактон $C_9H_{18}O$, мол. в. 156,22; т. кип. 136°/12 мм; d_{25}^{25} 0,9300; n_D^{20} 1,4471.

Лит.: Beets M. G., Dool H. van den, Perfum. and Essent. Oil Rec., 1952, 43, 270. Э. Е. Нифантьев.

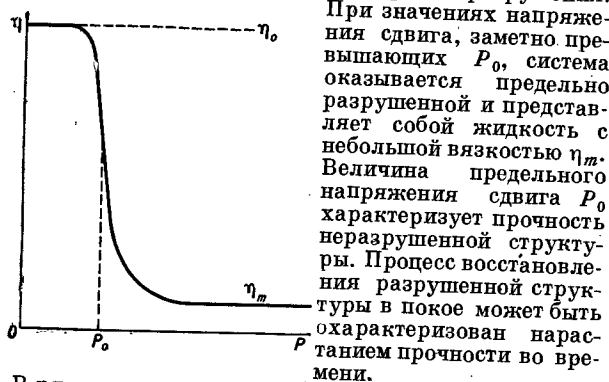
ТИКСОТРОПИЯ — способность нек-рых дисперсных систем обратимо разжижаться при достаточно интенсивных механ. воздействиях (перемешивании, встряхивании) и отвердевать (терять текучесть) при пребывании в покое. Т. — характерное свойство коагуляционных структур, т. е. пространственных сеток,

образованных твердыми частицами, соприкасающимися лишь в отдельных точках через тончайшие прослойки жидкой среды. Такие структуры, где действуют лишь слабые межмолекулярные силы, сравнительно легко разрушаются при механич. воздействиях, но при пребывании в покое через нек-рое время вновь восстанавливаются в результате повторного сцепления частиц, к-рому способствует их тепловое движение. Совершенная Т. коагуляционных структур позволяет подвергать их разрушению неограниченное число раз, причем каждый раз их свойства полностью восстанавливаются.

Примерами типичных тиксотропных структур являются системы, образующиеся при коагуляции водных коллоидных дисперсий гидроокиси железа, гидроокиси алюминия, пятиокиси ванадия, суспензий бентонита, каолина. Механич. свойства тиксотропных структур, по П.А. Ребиндеру, могут быть охарактеризованы значениями трех параметров: наибольшей эффективной вязкости η_0 , практически неразрушенной структуры, наименьшей эффективной вязкости предельно разрушенной структуры η_m и предельным напряжением сдвига P_0 . Зависимость эффективной вязкости η тиксотропной системы от приложенного напряжения сдвига, схематически изображенная на рис. 1, может быть описана ур-нием:

$$\eta = \eta_m + (\eta_0 - \eta_m) \frac{P/P_0}{\sin(P/P_0)}$$

При малых значениях P , при полном покое или при очень медленном течении, структура обладает свойствами твердого тела, т. е. скорость ее восстановления в этих условиях превышает скорость разрушения.



При значениях напряжения сдвига, заметно превышающих P_0 , система оказывается предельно разрушенной и представляет собой жидкость с небольшой вязкостью η_m . Величина предельного напряжения сдвига P_0 характеризует прочность неразрушенной структуры. Процесс восстановления разрушенной структуры в покое может быть охарактеризован нарастанием прочности во времени.

В ряде случаев приложение небольших напряжений сдвига и деформирование с небольшой скоростью, наоборот, ускоряет нарастание прочности и структурирование дисперсных систем; это явление наз. р е о п е к с и е й. Иногда у конц. дисперсных систем, паст, обнаруживается д и л а т а н с и я — возрастание вязкости с увеличением скорости деформирования, сопровождающееся нек-рым увеличением объема, занимаемого системой: твердые частицы при деформировании образуют более рыхлый каркас, и имеющейся жидкой среды оказывается недостаточно для того, чтобы обеспечить системе подвижность.

Т. дисперсных систем имеет большое практич. значение. Тиксотропными свойствами должны обладать консистентные смазки, лакокрасочные материалы, керамич. массы, промывные р-ры, применяемые при бурении скважин, многие пищевые продукты.

Лит.: Ре б и н д е р П. А., Новые методы характеристики упруго-пластично-вязких свойств структурированных дисперсных систем и растворов высокополимеров, в кн.: Новые методы физико-химических исследований поверхностных явлений, М., 1950 (Тр. Ин-та физ. химии АН СССР, вып. 1).

И. Н. Володаев.
ТИКСОТРОПИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ — способность расплавов и конц.

р-ров высокомолекулярных соединений к изотермич. обратимым процессам разжижения-загустевания под действием деформаций. Т. в. с. имеет релаксационный характер и обусловлена обратимыми изменениями конформации макромолекул, а также разрушениями и восстановлениями любого типа внутри- и межмолекулярных связей и надмолекулярных образований (см. Структуры надмолекулярные полимеров).

Экспериментальные исследования тиксотропии в расплавах и р-рах полимеров обычно проводят в ротационных эластовискозиметрах типа конус — конус, конус — плоскость с малыми зазорами между измерительными поверхностями (высокая однородность полей скорости сдвига $\dot{\gamma}$ и напряжения сдвига τ). При этом наблюдают зависимости $\tau_1(t)$ (t — время), соответствующие развитию деформации при $\dot{\gamma} = \text{const} = \dot{\gamma}_0$, и $\tau_2(t)$ — релаксации напряжения с установившегося течения при $\dot{\gamma} = \text{const}$ ($\dot{\gamma}$ — деформация, накопленная в процессе течения). Кривые $\tau_1(t)$, монотонно возрастающие при малых значениях скорости сдвига $\dot{\gamma}_0$, с увеличением $\dot{\gamma}_0$ проходят через максимум, к-рый по мере возрастания постоянных значений $\dot{\gamma}_0$ становится все более резко выраженным и смещается в сторону малых t . При этом всегда существуют стационарные значения $\tau_1(\infty, \dot{\gamma}_0) = \lim_{t \rightarrow \infty} \tau_1$, определяю-

щие неньютоновский характер установившегося течения полимера. Зависимости $\tau_2(t)$, соответствующие процессу релаксации с установившегося течения со скоростью сдвига $\dot{\gamma}_0$, убывают с возрастанием t до нуля при $t \rightarrow \infty$, причем с возрастанием $\dot{\gamma}_0$ кривые $\tau_2(t)$ убывают быстрее. Разность $\Delta\tau = \tau_m(\dot{\gamma}_0) - \tau_1(\infty, \dot{\gamma}_0)$, где $\tau_m(\dot{\gamma}_0) = \max_t \tau_1(t)$ — предел сдвиговой прочно-

сти, характеризует меру тиксотропности полимера при данных условиях. Было показано, что если процесс развития деформации в условиях $\dot{\gamma} = \text{const} = \dot{\gamma}_0$ остановить до того, как достигается максимум $\tau_m(\dot{\gamma}_0)$, то после релаксации напряжения практически до нуля при повторном деформировании вид зависимости $\tau_1(t)$ не меняется. Если течение остановить после прохождения максимума на кривой $\tau_1(t)$, то при повторном деформировании, проводимом после релаксации τ до нуля, наблюдается снижение величины $\tau_m(\dot{\gamma}_0)$ тем большее, чем при больших деформациях останавливалось течение. Если релаксация проводилась с режима установившегося течения, то при повторном деформировании максимум на кривой $\tau_1(t)$ вообще не наблюдается. Во всех случаях величина $\tau_1(\infty, \dot{\gamma}_0)$, соответствующая неньютоновскому сдвиговому установившемуся течению, остается постоянной, как бы долго ни проводился опыт. Если процесс релаксации в описанных случаях проводится достаточно долго, то при повторном нагружении кривые $\tau_1(t)$ совпадают.

В последнее время предложено несколько теорий тиксотропии в жидкотекучих полимерах. Одна группа этих теорий объясняет тиксотропные эффекты происходящим в процессе деформирования изменением вязкости, описываемым ур-нием, сходным с ур-нием кинетики химич. реакций. При этом полимер характеризуют одним временем релаксации. Предложена также феноменологическая теория вязкоупругости полимеров, учитывающая тиксотропию и неньютоновский характер вязкости в установившемся течении.

В этой теории предполагается, что при малых $\dot{\gamma}$ и τ , когда изменения в структуре практически отсутствуют, механическое поведение материала описывается моделью, составленной из N параллельно соединенных максвелловских элементов, расположенных в порядке

возрастания времен релаксации θ_n и моделирующих собой элементы структуры. При возрастании интенсивности деформации элементы последовательно разрушаются в направлении от $n+1$ к n . При этом спектр времен релаксации сжимается, вязкость в стационарном течении и упругий модуль падают. Критерием разрушения элементов является равенство накопленной в них упругой энергии некому критическому для каждого элемента значению ϵ_n^* . При снижении интенсивности деформации (в частности, в процессе релаксации) разрушенные элементы восстанавливаются в обратном порядке от n к $n+1$, при этом спектр времен релаксации расширяется. Величины ϵ_n^* однозначно определяются по зависимости неьютоновской вязкости в установившемся течении от скорости сдвига.

Т. в. с. имеет большое практическое значение в процессе переработки полимеров. Так, предварительное разрушение структуры расплава вибрацией или применение в экструдерах шнеков с наконечниками в виде лопастей могут существенно повысить производительность экструдеров.

Лит.: Леонов А. И., Виноградов Г. В., ДАН СССР, 1964, 155, № 2. А. И. Леонов.

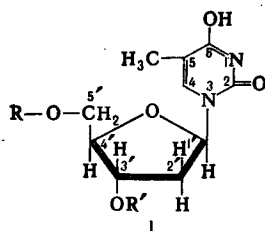
ТИМИДИН [(3-β-D-2'-дезоксирибозуранозил)-2,4-диокси-5-метилпириимидин] $C_{10}H_{14}O_6N_2$, мол. в. 242,23 — нуклеозид (N-гликозид), состоящий из тимина (агликон) и 2-дезоксид-Д-рибозы; бесцветные кристаллы; т.пл. 186—187°; $[\alpha]_D^{16} = +32,8^\circ$ (1 в. NaOH). Т. — слабое основание (рKa 9,8), растворим в кислотах и щелочах, умеренно растворим в воде, нерастворим в большинстве органич. растворителей; обладает характерным для нуклеозидов поглощением в УФ-свете (значения λ и ϵ см. таблицу в ст. *Нуклеозиды*). Т., в отличие от рибозуранозидов, не окисляется периодатом натрия. При действии разб. к-т в мягких условиях Т. не гидролизует, кислотный гидролиз в жестких условиях приводит к разрушению 2-дезоксид-Д-рибозы. При восстановлении Т. (напр., 3%-ной амальгамой натрия) или бромировании тимина теряется устойчивость Т. к гидролизу, что позволяет выделить и количественно определить 2-дезоксид-Д-рибозу. Качественное и количественное определение Т. основано на цветных реакциях на тимин и поглощении Т. УФ-света, в сочетании с хроматографией и ионофорезом.

Получают Т. ферментативным гидролизом ДНК дезоксирибонуклеазой с последующим гидролизом олигонуклеотидов фосфоэстеразами и нуклеозидфосфатазой; реже для этой цели применяют щелочной гидролиз ДНК (получить Т. с хорошим выходом щелочным и кислотным гидролизом ДНК не удается). Синтетически Т. может быть получен, напр., конденсацией 3,5-ди-*n*-толил-2-дезоксирибозуранозилхлорида с *N*-ртутной солью тимина. Из получаемой при этом смеси α- и β-эпимерных нуклеозидов Т. выделяют с помощью хроматографии. Синтезирован встречающийся в нек-рых РНК аналог Т. — 3-β-Д-рибозуранозилтимин, из к-рого Т. может быть получен удалением гидроксильной группы из положения 2 фуранозного кольца. Т. — составная часть *тимидин-фосфорных кислот*.

Лит.: Data for biochemical research, ed. R. M., Dawson [a. o.], N. Y., 1962, p. 336; Шабарова З. А., Усп. химии, 1959, 28, вып. 4, 370; Нуклеиновые кислоты. Химия и биология. [Сб. статей], пер. с англ., М., 1957; Боброва Л. Н., Степаненко Б. Н., Усп. биол. химии, 1962, 4, 134; Кочетков Н. К., Торгов И. В., Ботвинник М. М., Химия природных соединений, М., 1961, с. 211; Штрауб Ф. Б., Биохимия, пер. с венг., Вудапешт, 1963, с. 326.

В. Н. Кулаков.

ТИМИДИНФОСФОРНЫЕ КИСЛОТЫ (тимидин-фосфаты, тимидиловые кислоты) — нуклеотиды общей ф-лы (I), содержащие



II $R = PO(OH)_2$; $R' = H$

III $R = H$; $R' = PO(OH)_2$

IV $R = R' = PO(OH)_2$

V $R = PO_2(OH) - PO(OH)_2$;

$R' = H$

VI $R = PO_2(OH) - PO_2(OH) - PO(OH)_2$;

$R' = H$

остатки тимина, 2-дезоксид-Д-рибозы и фосфорной к-ты. Качественное и количественное определение Т. к. основано на цветных реакциях на тимин и др. компоненты, входящие в состав Т. к., а также на хроматографич. и спектрографич. методах. При действии кислот происходит гидролиз Т. к. с образованием тимидинмонофосфорной к-ты (1н. HCl, 10 мин., 100°) или тимина (98—100%-ная муравьиная к-та, 175°, 2 часа). Т. к. выделяют из различных биологич. объектов (напр., зобной железы телят,

различных микроорганизмов и др.) методами ионообменной хроматографии. Известны Т. к., содержащие от 1 до 3 остатков фосфорной к-ты в молекуле: тимидинмоно-, тимидинди- и тимидинтрифосфорные к-ты.

Тимидинмонофосфорные кислоты (тимидинмонофосфаты, ТМФ) $C_{10}H_{15}O_8N_2P$, мол. в. 322,22 — изомерные 5'- (II) и 3'-ТМФ (III), сиропообразные жидкости, растворимые в воде, незначительно растворимы в спирте, нерастворимы в большинстве органич. растворителей. 3'-ТМФ имеет при pH 2 $\lambda_{\text{макс.}}$ 267 мкм, $\epsilon_{\text{макс.}}$ $\cdot 10^{-3}$ 9,2, E_{280}/E_{260} 0,69; 5'-ТМФ имеет $[\alpha]_D = -4,4^\circ$; другие константы ТМФ см. *Нуклеотиды*.

С металлами ТМФ образуют соли; соли щелочных металлов хорошо растворимы в воде, слабо — в спирте; соли щелочноземельных металлов — хуже в воде и нерастворимы в спирте; соли тяжелых металлов плохо растворяются в воде. ТМФ, особенно 5'-ТМФ, обладают очень устойчивой N-гликозидной связью; кислотный гидролиз приводит к разрушению углеводной части ТМФ (см. *Тимидин*). Получают ТМФ ферментативным гидролизом ДНК; используя различные ферменты, можно получить 3'-ТМФ и 5'-ТМФ. Из гидролизатов ТМФ выделяют обычно в виде бариевых солей (pH 9), из к-рых свободные ТМФ выделяют ионообменной хроматографией. Синтетически ТМФ могут быть получены фосфорилированием тимидина $(C_8H_9CH_2O)_2POCl$ с избирательно защищенными 3'- или 5'-гидроксильными группами 2-Д-дезоксирибозы. 5'-ТМФ является структурной единицей ДНК и ТТФ.

Тимидиндифосфорные кислоты (тимидиндифосфаты, ТДФ) $C_{10}H_{16}O_{11}N_2P_2$, мол. в. 402,2 — изомерные 3', 5'- (IV) и 5'-ТДФ (V), умеренно растворимы в воде, с металлами легко образуют соли; соли ТДФ с щелочными металлами растворимы в воде, соли щелочноземельных металлов плохо растворимы в воде. Спектрофотометрич. константы ТДФ приведены в таблице. Получают ТДФ ферментативным или химич. фосфорилированием ТМФ.

Тимидинтрифосфорная кислота (тимидинтрифосфат, ТТФ) $C_{10}H_{17}O_{14}N_2P_3$, мол. в. 482,187—5'-ТТФ (VI), неустойчива, особенно при нагревании; ТТФ и ее соли с щелочными металлами растворимы в воде, соли с тяжелыми и щелочноземельными металлами плохо растворимы в воде. Спектрофотометрич. константы ТТФ приведены в таблице. ТТФ получают ферментативным фосфорилированием

Т. к.	pH	$\lambda_{\text{макс.}}$ мкм	$E_{\text{мин/макс.}}$	E_{275}/E_{280}
5'-ТДФ	2 13	266 266	0,32 —	0,91 0,91
3',5'-ТДФ	2—7	267	0,65 *	0,7 **
ТТФ	2 13	266 266	0,27 —	0,89 —

* E_{250}/E_{260} . ** E_{280}/E_{290} .

ТМФ или химич. фосфорилированием ТДФ или ТМФ. Имеются данные, что синтез ТТФ в ядрах клеток поддерживает содержание в них ДНК на необходимом уровне. Напр., для ферментативного синтеза ДНК вне организма (in vitro) необходимо присутствие ТТФ.

Лит.: Нуклеиновые кислоты, пер. с англ., М., 1962; Нуклеиновые кислоты и нуклеопротеиды (Труды I конф. по нуклеиновым кислотам и нуклеопротеидам. Москва, 21—24 дек. 1959 г.), М., 1961; Кочетков Н. К., Торгов И. В., Ботвинник М. М., Химия природных соединений, М., 1961, с. 219; Штрауб Ф. Б., Биохимия, пер. с венг., Будапешт, 1963, с. 301; Боброва Л. Н., Степаненко Б. Н., Усп. биол. химии, 1962, 4, 134; Data for biochemical research, ed. R. M. C. Dawson [a. o.], Oxf., 1962, p. 336; Methods in enzymology, ed. S. P. Colowick, N. O. Kaplan, v. 3, N. Y., 1957, p. 785; Jordan D. O., The chemistry of nucleic acids, L., 1960; Potter R. L. [a. o.], J. Biol. chem., 1957, 226, № 1, 381.

ТИМИН (2,4-диокси-5-метилпиримидин, 5-метилурацил) $C_5H_6O_2N_2$, мол. в. 126,12 — одно из *пирими-*



диновых оснований; бесцветные иглы, т. пл. 318—321° (с разл., из спирта) или пластинки, т. пл. 340° (с разл., из воды), возгоняется. Т. хорошо растворим в горячей воде, хуже — в холодной, плохо — в спирте и эфире. Т. растворится в кислотах и щелочах. Как и всем оксипиримидинам, Т. свойственна двойственная реакционная способность (образование двух рядов производных), что объясняется двойственным реагированием Т. (т. наз. псевдомерией — см. формулу). С металлами Т. образует производные двух типов — N-Me и O-Me, к-рые легко могут быть превращены в различные N- и O-алкилпроизводные. Т. обладает характерным поглощением в УФ-свете (в 0,1 н. HCl $\lambda_{\text{макс.}}$ 265 мкм, $E_{\text{макс.}} \cdot 10^{-3}$ 7,95; при pH 13 $\lambda_{\text{макс.}}$ 290 мкм, $E_{\text{макс.}} \cdot 10^{-3}$ 5,45).

Качественно Т. может быть определен диазореакцией Эрлха (сочетание с диазобензолсульфокислотой). Количественное определение Т. в нуклеиновых к-тах основано на его сочетании с сульфаниловой к-той (реакция Хантаера) с последующей обработкой продукта реакции гидроксиламином в р-ре NaOH; появляющаяся красная окраска заметна даже при концентрации 10 мг/л.

Т. получают кислотным гидролизом дезоксирибонуклеиновой к-ты (ДНК); лучший выход дает гидролиз ДНК 98—100%-ной муравьиной к-той (в запаянной ампуле, 175°, 2 часа). Из гидролизатов Т. выделяют хроматографически. Синтетически Т. можно получить, напр., конденсацией мочевины с α -цианпропионовой к-той; полученный $NH_2CONHCOCH(CN)CH_3$ каталитически гидрируют и получают Т. В небольших количествах Т. встречается в рибонуклеиновых к-тах. См. также *Пиримидиновые основания*.

Лит.: Нуклеиновые кислоты, пер. с англ., М., 1957; Кочетков Н. К., Торгов И. В., Ботвинник М. М., Химия природных соединений, М., 1961, с. 181; Data for biochemical research, ed. R. M. C. Dawson [a. o.], Oxf., 1962, p. 336; Vischer E., Chargaff E., J. Biol. Chem., 1948, 176, № 2, 715.

В. Н. Кулаков.

ТИМОЛ (3-окс-1-метил-4-изопропилбензол, 3-окс-п-цимол) $C_{10}H_{14}O$, мол. в. 150,21 — бесцветные кристаллы с характерным запахом; т. пл. 51,5°; т. кип. 232,9°/760 мм, 122,6°/20 мм; d_4^{20} 0,9257; n_D^{20} 1,5044; легко растворим в спирте, эфире, уксусной к-те, хлороформе, бензоле, ограниченно — в воде (в 100 г воды растворяется 0,09 г Т. при 20° и 0,11 г при 100°); летуч с парами воды; $pK = 10,49$. Т. при нагревании с P_2S_5 дает п-кумол, с SO_2Cl_2 — 2-хлортимол; бромировании Т. в CH_3COOH приводит к 2-бромтимолу и далее к 2,6-дибромтимолу.

В промышленности Т. выделяют из эфирного масла Thymus vulgaris, где он содержится вместе с *цимолем*. Значительные количества Т. получают нагреванием м-крезола с изопропиловым спиртом в присутствии конц. H_2SO_4 или с изопропилхлоридом (см. Фриделя — Крафта реакция). Т. — исходное сырье в произ-ве ментола и важных индикаторов (напр., тимолфталеина, тимолового синего и др.); нек-рые его производные (напр., хлор- и иодтимолы) нашли широкое применение как антисептики (гл. обр. в зубных порошках и пастах). Изомером Т. является *кареак*. В. Н. Фросин.

ТИНДАЛЯ ЯВЛЕНИЕ — оптич. эффект, обусловленный сильным рассеянием света от коллоидных р-ров или аэрозолей и могущий служить указанием на наличие дисперсной фазы. Суть эффекта заключается в том, что пучок света, проходящий в темноте через золь, становится хорошо видимым со всех сторон («конус Тиндаля»). Т. я. позволяет отличить коллоидный р-р от истинного; он имеет также место в растворах полимеров. При прохождении света через грубодисперсные системы видимы становятся уже отдельные частицы; на этом основан принцип действия ультрамикроскопа. Удобнее всего наблюдать Т. я. на тонких дисперсиях непоглощающих частиц; в этом случае рассеянный свет — голубой и при наблюдении перпендикулярно пучку вертикально поляризован; голубая окраска утрачивается при высоких объемных концентрациях дисперсной фазы из-за многократного рассеяния или вследствие дифракционных эффектов, когда размеры частиц становятся равны или больше длины волны. С другой стороны, именно на этих эффектах основывается ряд методов анализа размеров и формы частиц. Окраска рассеянного света сильно чувствительна также к спектральной зависимости показателя преломления частиц, если они являются проводниками или полупроводниками тока; в особенности это относится к золям металлов и нек-рым дымам; хорошо известны, напр., красные и голубые золи золота.

Количественной мерой интенсивности Т. я. служит коэфф. экстинкции за счет рассеяния, или мутность; последняя связана с размерами и оптич. свойствами частиц или макромолекул соотношением

$$\tau = HcM \quad (1)$$

где M — мол. вес (или вес частицы, выраженный в водородных единицах), c — концентрация в г/см³, H — оптич. коэфф., равный

$$H = \frac{32 \pi^2 n_0^2 (n - n_0)^2}{3 N_A \lambda_0^4 c^2} \quad (2)$$

где N_A — число Авогадро, λ_0 — длина волны падающего света (в воздухе), n_0 — показатель преломления дисперсионной среды, n — показатель преломления раствора (золя). Соотношение (1) верно лишь при отсутствии межмолекулярных взаимодействий; в противном случае следует величину τ/c (уд. мутность) экстраполировать к бесконечному разбавлению. Под-

робно об определениях мол. весов или размеров мицелл в р-рах мылообразующих веществ см. *Оптические свойства коллоидных систем*.

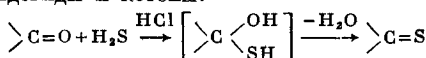
С. Т. я. в дисперсиях частиц, больших по сравнению с λ_0 , связан специфич. спектральный эффект, также используемый для определения их размеров. Этот эффект — «тиндалевские спектры высших порядков» — заключается в том, что под различными углами по отношению к проходящему пучку наблюдаются максимумы и минимумы интенсивности, характеризующиеся различной цветностью. Поскольку глаз более чувствителен к цвету, нежели к абсолютной интенсивности, тиндалевские спектры высших порядков с удобством поддаются визуальным наблюдениям. Впервые они были изучены Ла Мером с сотр. на монодисперсных гидрозолах серы.

Лит. см. при ст. *Оптические свойства коллоидных систем*.

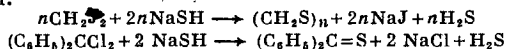
С. Я. Френкель.

ТИОАЛЬДЕГИДЫ И ТИОКЕТОНЫ — сернистые аналоги альдегидов и кетонов, соответственно $R-CH=S$ и $RR'C=S$. Тиаальдегиды (ТА) и тиокетоны (ТК) алифатич. ряда в мономерном состоянии не сохраняются, за исключением перфтортиоацетона $(CF_3)_2C=S$; в ароматич. ряду ТА существуют в мономерном виде в р-рах, а ТК — в отсутствии растворителей. Мономерные ТК обладают отвратительным запахом и окрашены в синий цвет. Полимеризация ТА и ТК ускоряется кислотами; полимеры представляют собой производные симметрии. тритиана или ароматич. 1,3-дитиана; известны также линейные полимеры. Полимеры ТК и ароматич. ТА поддаются деполимеризации; полимеры алифатич. ТА деполимеризовать не удается. Общие методы получения ТА и ТК:

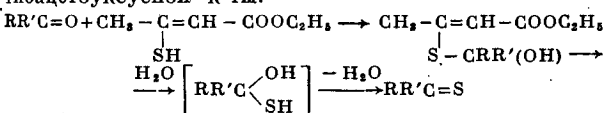
1) действие H_2S в присутствии HCl на соответствующие альдегиды и кетоны:



2) действие сульфидов металлов на *гем*-дигалогеннды:

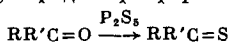


3) взаимодействие альдегидов и кетонов с эфирами тиацетоксусной к-ты:

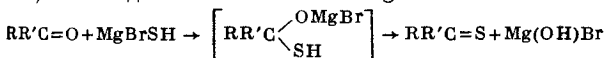


Для получения отдельных представителей Т. к. служит ряд специальных методов, напр.:

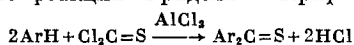
1) действие сульфидов фосфора на кетоны:



2) взаимодействие кетонов с $MgBrSH$:



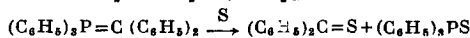
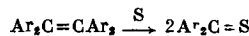
3) взаимодействие ароматич. углеводов с тиофосгеном по реакции Фриделя — Крафта:



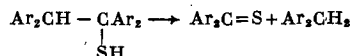
Таким путем получают тиобензофенон $C_6H_5-C(=S)-C_6H_5$

и тиокетон Михлера $(CH_3)_2NC_6H_4-C(=S)-C_6H_4N(CH_3)_2$

4) действие элементарной серы на диарилметаны, тетраарилэтилены, арилфосфораны:



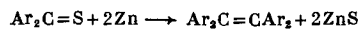
5) пиролиз меркаптанов, тиоэфиров, дисульфидов и др., напр.:



Свойства полимерных ТА и ТК определяются наличием группировки $-S-C-S-$, аналогичной системе

связей в меркаптах и по своему поведению сходной с последними. Так, окисление приводит к соответствующим сульфонам $-SO_2-C-SO_2-$, действие Cl_2-

к сульфенхлоридам $>CCl-S-Cl$ или *гем*-дихлоридам $>CCl_2$, галогеналкилов — к солям сульфония. Мономерные ТК дают обычные кетонные реакции, характерные для карбонильной группы. К специфичным реакциям относится: образование олефинов при нагревании (особенно в присутствии Zn , Cu или Fe):



окисление мономерных ТК до SO_2 и кетонов; образование перекисей типа $>C \begin{array}{c} O-O \\ | \quad | \\ O \quad O \end{array} C>$ при действии H_2O_2 ; превращение в дисульфиды $>CH-S-S-CH<$ или углеводороды $>CH-CH<$ путем восстановления; образование кетонов в результате гидролиза.

Лит.: Houben-Weyl, Bd 9, Stuttgart, 1955, S. 699.

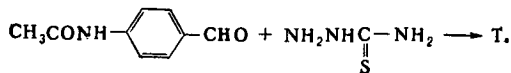
В. Л. Дяткин.

ТИОАЦЕТАЗОН (тибон, диазон, тиосемикарбазон *n*-ацетиламинобензальдегида) $C_{10}H_{12}N_4OS$, мол. вес

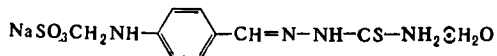
236,25 — светло-желтый мелкокристаллич. порошок горького вкуса; т. пл. 213°, почти не-

растворим в воде, мало растворим в спирте. Растворяется при нагревании в водной щелочи. При добавлении $NaNO_2$ к сернокислому р-ру Т. появляется красное окрашивание. С $AgNO_3$ в уксусной к-те Т. образует аморфный осадок. Количественно Т. определяют аргентометрически в метаноле.

Т. получают взаимодействием *n*-ацетиламинобензальдегида с тиосемикарбазидом:



Т. — противотуберкулезный препарат, применяется гл. обр. при туберкулезе слизистых и серозных оболочек, лимфаденитах и др. Т. дал также положительный эффект в ряде случаев при лепре, особенно в ранних стадиях заболевания; ограниченно применяется в связи с относительно высокой токсичностью. Ближним по строению и действию Т. является с о л ю т и з о н (моногидрат бензальтиосемикарбаза *n*-аминометиленсульфоната натрия) $C_9H_{13}N_4O_4S_2Na$, мол. в. 328,36 — кристаллич. порошок, хорошо растворимый

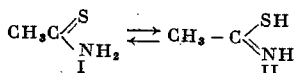


в воде; т. пл. 224—228° (с разл.). Получают солилизон действием натрийбисульфитного производного формальдегида на тиосемикарбазон *n*-аминобензальдегида в водном р-ре в присутствии $NaHCO_3$; применяют в виде аэрозолей при лечении туберкулеза верхних

дыхательных путей и бронхов, а также при различных формах туберкулеза легких.

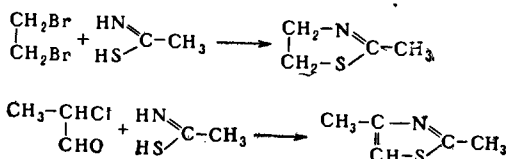
Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960, с. 487; Тиосеминарбозоны. [Сб. работ], М., 1954; Шукнина М. Н. [и др.], в сб.: Химия и медицина, № 5, М., 1954; Ханина Н. Ю., Проблемы туберкулеза, 1953, № 1.

ТИОАЦЕТАМИД (амид тиоуксусной кислоты) CH_3CSNH_2 , мол. в. 75,13 — бесцветные кристаллы с очень слабым запахом; т. пл. 109–110°; хорошо растворим в воде, растворим в спирте, мало растворим в эфире и бензоле. В водных р-рах Т. находится в виде равновесной смеси тионной (I) и тиольной (II) форм:

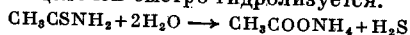


Т. обычно получают нагреванием ацетамида с P_2S_5 в бензоле; может быть получен также взаимодействием ацетонитрила с сероводородом в присутствии $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ при 255–260°, реакцией сульфида аммония с ацетатом аммония при 240° и др. способами.

Т. образует с минеральными к-тами соли (напр., $\text{CH}_3\text{CSNH}_2 \cdot \text{HCl}$), с солями тяжелых металлов — комплексные соединения (напр., $4\text{CH}_3\text{CSNH}_2 \cdot \text{PtCl}_2$ и др.); при кипячении с пиридином Т. дает CH_3CN ; алкилирование Т. галогеналкилами приводит к N-алкилзамещенным; с дигалогеналкилами Т. образует тиазолины; с α-галогенальдегидами и α-галогенкетонами — тиазолы и т. д.



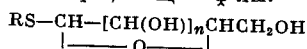
В водных р-рах Т. медленно, а в присутствии кислот и особенно щелочей быстро гидролизуются:



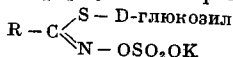
Т. используют в виде водного р-ра в аналитич. химии как заменитель сероводорода (см. *Возникающие реагенты*); он обладает слабым запахом, не столь резким и неприятным, как сероводород. Реактив можно добавлять почти в стехиометрич. количествах. Это исключает проведение анализа в вытяжном шкафу. Т. позволяет получать крупные, легко отфильтровываемые осадки сульфидов, что экономит время анализа; изменяя темп-ру раствора, можно регулировать скорость осаждения сульфидов. Применяется Т. в качественном анализе как групповой реактив для отделения элементов группы сероводорода, для гравиметрич. определения Pb, Sn, Hg, Bi, Mo, Cu, Cd, As, Sb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, для фотометрич. определения в солях щелочных металлов малых количеств тяжелых металлов (напр., Pb и Cu). Кроме того, Т. применяют также в качестве стабилизатора при получении полисульфидных смол, как антисептик, гербицид и др.

Лит.: Яковлев П. Я., Разумова Г. П., Тиоацетамид — заменитель сероводорода в анализе металлов, М., 1963.

ТИОГЛИКОЗИДЫ — гликозиды моносахаридов, в к-рых кислород карбонильной группы замещен атомом 2-валентной серы, общей ф-лы:



где R — алкил, арил или сложный агликон. В растениях обнаружено ок. 40 Т., однако все они являются производными D-глюкозы и входят в состав горчичных масел. Общая формула Т. горчичных масел:



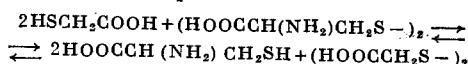
Важнейшими Т. этого типа являются гликозиды семян черной горчицы — синигрин ($\text{R}=\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$), к-рый является действующим началом горчичников, и гликозид синальбин ($\text{R}=\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) из семян белой горчицы. Синигрин и др. гликозиды этого типа гидролизуются специфич. ферментом семян горчицы мирозином или мирозиназой (тио-D-глюкозидазой) до D-глюкозы, бисульфата и изотиоцианата (в случае синигрина до аллилизотиоцианата).

Т. с алкилами и арилами в качестве агликона получены только синтетически прямым гликозидированием спиртов и фенолов в присутствии кислот, из дитиоацеталей, из гликозилгалогенидов, из 1-тиоальдов и др. способами.

Лит. см. при ст. Тиосахара.

Л. И. Ливневич.

ТИОГЛИКОЛЕВАЯ КИСЛОТА (меркаптоуксусная кислота) HSCH_2COOH , мол. в. 92,11 — бесцветная маслянистая жидкость с неприятным запахом; т. пл. от -17,5 до -15,5°; т. кип. 113–114°/20 мм, 79–80°/1 мм; d_4^{20} 1,3253; теплота сгорания при постоянном объеме 346,3 ккал/моль; константы диссоциации (25°): $K_1=2,14 \cdot 10^{-4}$; $K_2=2,1 \cdot 10^{-11}$; смешивается во всех отношениях с водой, метанолом, этанолом, ацетоном, эфиром, хлороформом, практически нерастворима в петролейном эфире. Для Т. к. характерны реакции карбоновых к-т: образование солей, эфиров, амидов и других производных, а также реакции меркаптанов. Т. к. легко окисляется кислородом воздуха в присутствии следов меди, марганца или железа (легче в щелочной среде), а также иодом и другими слабыми окислителями, образуя дисульфиддитиогликолевую к-ту; окисление разб. азотной к-той и другими сильными окислителями приводит к сульфоксуксусной к-те $\text{HO}_3\text{SCH}_2\text{COOH}$. С дисульфидами, в том числе с цистином, Т. к. вступает в обратимую реакцию, напр.:



применение указанной реакции к цистину шерсти и последующая обработка ди- или полифункциональными соединениями (напр., Cl_2RCI) приводит к образованию прочных поперечных связей, повышению устойчивости шерстяного волокна в щелочной среде и меньшей его усадке.

При пропускании сухого инертного газа при темп-ре выше 120° Т. к. быстро дегидратируется; в водном р-ре с концентрацией выше 75% процесс идет медленно. В результате дегидратации образуются тиоэфиры — $\text{HSCH}_2\text{COSCH}_2\text{COOH}$ и $\text{SCH}_2\text{COSCH}_2\text{CO}$, а также политииоэфиры — линейный $\text{HS}(\text{CH}_2\text{COS})_n\text{CH}_2\text{COOH}$ и циклический $(\text{CH}_2\text{COS})_n$.

При хранении, даже в атмосфере азота, Т. к. постепенно разлагается.

Получают Т. к. действием гидросульфита натрия на натриевую соль монохлоруксусной к-ты; реакционную массу подкисляют, экстрагируют Т. к. эфиром или другим органич. растворителем и перегоняют в вакууме. Второй способ получения Т. к. заключается во взаимодействии монохлоруксусной к-ты с тиосульфатом натрия, гидролизе образовавшейся натриевой соли тиосульфатуксусной к-ты $\text{NaO}_3\text{SSCH}_2\text{COONa}$ разб. серной к-той, восстановлении цинком и экстракции Т. к. органич. растворителем.

Т. к. применяют для стабилизации легко окисляющихся веществ, напр. адреналина; для обнаружения Fe, Ag, Sn, Mo и количественного определения Al, Ti, Fe, Cu, Mo; предложена в качестве регулятора смешанной полимеризации бутадиена и акрилонитрила; для полимеризации стирола; для флотации минералов.

Т. к. образует с нитропруссидом натрия фиолетово-пурпурное окрашивание, с Fe (III) в нейтральном р-ре — неустойчивое синее окрашивание, в аммиачном р-ре — глубокое красно-фиолетовое окрашивание.

Для идентификации Т. к. окисляют в дитиогликолевую к-ту (т. пл. 108—109°). Количественное определение Т. к. производят иодометрически в кислой среде или ацидиметрически; точка нейтрализации соответствует рН 6,7—7 (индикаторы нейтральный красный или феноловый красный). Т. к. токсична при приеме внутрь в дозах более 0,15 г/кг; вызывает раздражение кожных покровов. М. А. Чекалин.

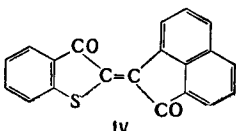
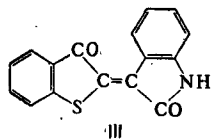
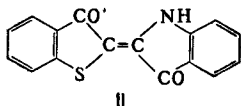
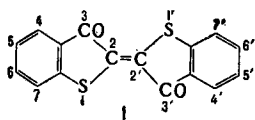
ТИОГЛИКОЛЬАНИЛИДЫ — производные тиогликолевой к-ты общей ф-лы $RNH-CO-CH_2SH$, где $R-n=C_6H_4OSCH_3$, $n=C_6H_4CH_3$, $m=C_6H_4Cl$ и др. Т. широко применяют в аналитич. химии. Наиболее распространенный из них — *тионалид*. Из др. производных тиогликолевой к-ты практич. значение имеют след. производные, получаемые взаимодействием тиогликолевой к-ты с соответствующим амином:

Название	R	Мол. в.	Т. пл., °C
n-Толуилдитиогликолевая к-та	$C_6H_5-CH_3$	181,26	125
n-Анилидитиогликолевая к-та	$C_6H_5-OSCH_3$	197,26	115

Реагенты плохо растворимы в воде, хорошо — в обычных органич. растворителях, указанные производные применяют в аналитич. химии для обнаружения, гравиметрич. и фотометрич. определения Ag, Pb, Hg, Cr, Cd, Bi, Sn, Zn, Co, Ni, Mo и др. элементов.

Лит.: Бусев А. И., Хоанг Минь Тъяу, Ж. Аналит. химии, 1963, 18, вып. 3, 360. В. А. Бодня, И. П. Ефимов.

ТИОЦИАНАТЫ — см. *Изоотиоцианаты*.
ТИОИНДИГОИДНЫЕ КРАСЯЩИЕ — группа кубовых красителей, к к-рым относятся: тиюиндиг (I) и его замещенные, т. наз. полутиюиндигиды типа 2-тионафтен-2'-индолиндиг (II), 2-тионафтен-3'-индолиндиг (III) и соединения с одним гетероциклом, напр. 2-тионафтен-1'-апенафтениндиг (IV).

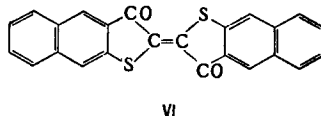
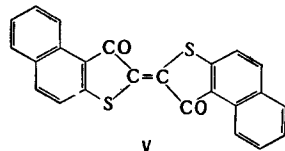


Т. к. выгодно отличаются от остальных индигидных красителей большим разнообразием оттенков (от оранжевого до почти черного), в связи с чем они значительно более широко применяются. Отличаясь от кубовых полициклич. красителей способностью переходить в «куб» в слабощелочной среде, Т. к., помимо применения для крашения и печати по тканям из целлюлозных волокон, используются для окраски натурального шелка, шерсти и меха. Нек-рые Т. к. используют для приготовления индигозелей (см. *Кубовые красители растворимые*).

Цвет Т. к. зависит от характера и положения заместителей в молекуле. Электронодонорные группы, напр. хлор, метил и др., в положениях 5 и 7 углубляют цвет тиюиндиг (I). Те же заместители в положениях 4 и 6 повышают его. Электроноакцепторные заместители, напр. метилсульфонильная или нитрогруппа, изменяют цвет в противоположном направле-

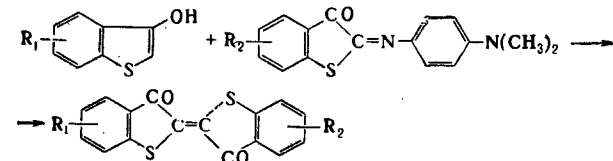
нии: 5,5'-динитротиюиндиг окрашено в оранжевый, а 6,6'-динитропроизводное — в фиолетовый цвет.

В составе Т. к. могут быть не только бензольные, но и другие ароматич. ядра: нафталиновые, антраценовые, антрахиноновые, фенантроновые и т. д. Из таких красителей практич. применение находит 4,5,4',5'-добензотиоиндиг (V) — тиюиндиг красно-коричневый Ж. Его аналог (VI) синего цвета.

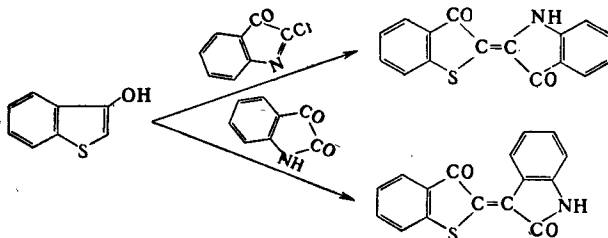


Обычный метод получения симметричных Т. к. состоит в окислении замещенных 3-окситионафена, чаще всего в щелочной среде, полисульфидом натрия, серой или воздухом в присутствии солей меди. Из других путей получения известно: окисление о-меркаптоацетифенона воздухом до тиюиндиг, осернение арилметилкетонов серой, хлористой серой или полисульфидом натрия.

Для синтеза 2,2'-бистионафтениндиг с несимметрично расположенными заместителями конденсируют 3-окситионафены с тионафтенхинон-2-анилами:



2-тионафтен-2'-индолиндигиды получают конденсацией 3-окситионафенов с α-изатинхлоридами, 2-тионафтен-3'-индолиндигиды — взаимодействием 3-окситионафенов с изатинами:

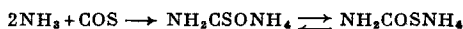


Из несимметричных Т. к. применение находят кубовый фиолетовый 4КШ [5,6-бена-7-хлортиоиндиг], кубовый фиолетовый 2КШ [2-(4-метил-6-хлор)-тионафтен-2'-(5',7'-дихлор)-индолиндиг], кубовый красно-коричневый 4ЖМ [2-(4,5-бена)-тионафтен-3'-(5',7'-дихлор)-индолиндиг] и др.

Лит.: Коган И. М., Химия красителей, 3 изд., М., 1956; Венкатараман К., Химия синтетических красителей, пер. с англ., т. 2, Л., 1957; Минаев В. И., Химия индиг и индигидных красителей, М.—Л., 1934.

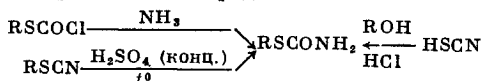
Ю. Е. Герасименко.

ТИОКАРБАМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ — сернистые аналоги карбаминной к-ты. Различают тиюкарбаминную к-ту (Т. к.) и дитиюкарбаминную кислоту (Д. к.). Т. к. — моноамид тиюгольной к-ты $NH_2CSOH \rightleftharpoons NH_2COSH$, мол. в. 77,102; известна только в виде эфиров и аммониевой соли, получаемой взаимодействием аммиака с сероокисью углерода:



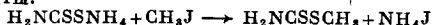
Первичные и вторичные амины с COS дают соли N-замещенных Т. к. Тиюкарбамат аммония — бесцветные кристаллы; легко растворим в воде, ограниченно — в спирте, нерастворим в эфире; при хранении медленно и при нагревании (до 130°) быстро разлагается на мочевины и H_2S . Эфиры Т. к. (тиоуретаны или тиюкарба-

маты) известны в тионной и тиольной форм, тионкарбаматы или ксантогенамиды NH_2CSOR — бесцветные кристаллы, легко растворимые в воде; образуются, напр., при взаимодействии NH_3 с эфирами и хлорангидридами ксантогеновых к-т: $\text{ROCSSR}' \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{RSCSNH}_2$. Тиолкарбаматы NH_2COSR — кристаллы, ограниченно растворимые в воде, растворимые в эфире, спирте; могут быть получены из тиохлорформатов, тиоцианатов и роданистоводородной к-ты:



Ацилирование тиокарбаматов приводит к их N-ацилзамещенным. Производные Т. к. см. *Тиомочевина, Тиосемикарбазид, Дитион*.

Д. к. NH_2CSSH , мол. в. 93,162; может быть выделена в виде бесцветных кристаллов подкислением минеральной к-той ее аммониевой соли, получаемой из сероуглерода и аммиака: $2\text{NH}_3 + \text{CS}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{CSSNH}_4$. Свободная Д. к. быстро разлагается. Алкилированием солей Д. к. могут быть получены ее эфиры — дитиокарбаматы:

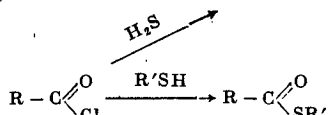
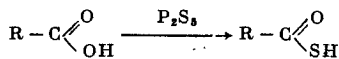


Дитиокарбаматы могут быть получены также из тиоцианатов и H_2S . Практич. значение имеют соли N,N-диалкилзамещенных Д. к. (см. *Дитиокарбамидной кислоты соли*) и получаемые их окислением т. наз. тиурамы (см. *Вулканизации ускорители*). Термич. разложением серебряных, ртутных и железных солей N-моноалкилированных Д. к. можно получать горчичные масла.

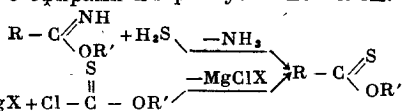
Лит.: Chemistry of carbon compounds, ed. E. H. Rodd, v. 1, pt B, Amst.—L.—N. Y., 1952; p. 921. В. Н. Фросин.

ТИОКИСЛОТЫ ОРГАНИЧЕСКИЕ (тиокарбоновые кислоты) — сернистые аналоги карбоновых к-т. Замена одного атома кислорода карбоксильной группы атомом серы приводит к монотиокарбоновым к-там, представленным двумя формами — тиоловой $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{SH}$ и тионовой $\text{R}-\text{C}(=\text{S})\text{OH}$. Известны производные обеих этих форм; свободные к-ты существуют в виде таутомерной смеси с большим преобладанием тиольной формы. Замена двух атомов кислорода карбоксила серой дает дитиокарбоновые к-ты $\text{R}-\text{C}(=\text{S})\text{SH}$.

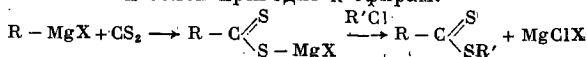
Важнейшими методами получения тиоловых к-т являются взаимодействие карбоновых к-т с пентасернистым фосфором и ацилирование сероводорода; ацилирование меркаптанов приводит к соответствующим эфирам:



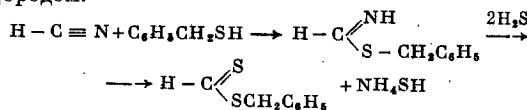
Эфиры тионовых к-т получают взаимодействием иминоэфиров с сероводородом или реакцией магнийорганич. соединений с эфирами хлортиоугольной к-ты:



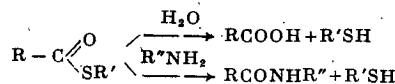
Соли дитиокарбоновых к-т образуются при действии магнийорганич. соединений на сероуглерод; алкилирование этих солей приводит к эфирам:



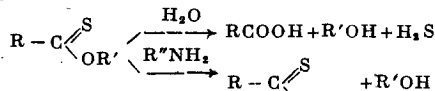
Бензиловый эфир дитиомеравиной к-ты получают присоединением бензилмеркаптана к безводной синильной к-те с последующим взаимодействием образующегося тиоформиминобензильного эфира с сероводородом:



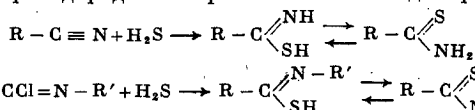
Тиоловые к-ты и их эфиры — сильные ацилирующие агенты:



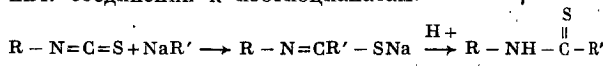
Гидролиз эфиров тионовых к-т приводит к карбоновым к-там, спиртам и сероводороду; аминолиз дает тиоамиды:



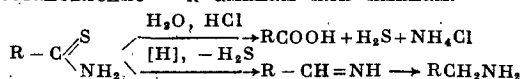
Общим способом получения тиоамидов является реакция сероводорода с нитрилами или имидхлоридами:



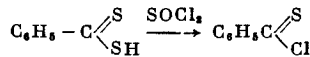
Другой общий метод — присоединение металлорганич. соединений к изотиоцианатам:



Гидролиз тиоамидов приводит к карбоновым к-там, восстановление — к аминам или имидам:



Тиоамиды лежат в основе ряда методов синтеза содержащих серу гетероцикл. соединений. Амид α-этилизоотионикотиновой к-ты (этиоамид) — эффективное противотуберкулезное средство. Известны некие другие производные тиокислот, напр. хлорангидриды:

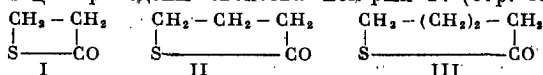


и ангидриды типа $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{S}-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$ (диацилдисульфиды) и $\text{R}-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-\text{S}-\text{C}(=\text{S})-\text{R}$ (дитиоацилдисульфиды), образующиеся при окислении соответствующих кислот.

Лит.: Schöberl A., Wagner A., Methoden zur Herstellung und Umwandlung von Thioäuren und ihren Derivaten, в кн.: Houben-Weyl, Bd 9, Stuttgart, 1955, S. 741. В. Л. Дяткин.

ТИОКОЛ — 1) полисульфидный каучук. 2) Лекарственный препарат, гваяколсульфокальциевая соль, относящийся к отхаркивающим средствам.

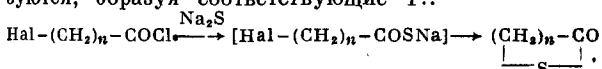
ТИОЛАКТОНЫ — внутренние циклич. эфиры меркаптокислот; различают β-(I), γ-(II) и δ-(III)Т. Тиолактон с большим размером цикла пока не известен. В таблице приведены свойства неких Т. (стр. 157).



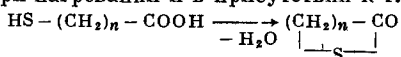
По методам получения и по свойствам Т. напоминают соответствующие лактоны. При синтезе Т. обыч-

Название формулы	Т. кип., °C/мм	D_4^{20}	n_D
β-Тиопропиолактон, I	53/12	1,301	1,5265
γ-Тиобутиролактон, II	194-198/760 55-56/3,5	1,1778	1,5242
δ-Тивалеролактон, III	105-106/12	1,1550	1,5314

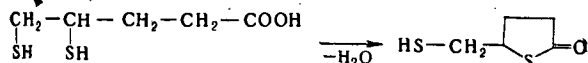
но не сходят из хлорангидридов галогенокислот, к-рые под действием сульфидов щелочных металлов или сероводорода в присутствии третичных аминов циклизуются, образуя соответствующие Т.:



Циклизация γ - и δ -меркаптокислот в γ - и δ -Т. ускоряется при нагревании и в присутствии к-т:



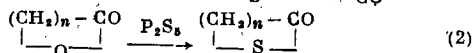
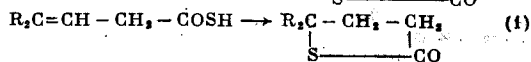
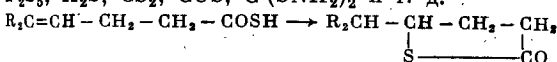
γ -Т. образуются с большей легкостью, чем δ -Т. Так, γ -, δ -димеркаптовалерияновая к-та замыкается самопроизвольно и только в γ -Т.



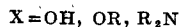
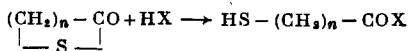
β -Меркаптокислоты дегидратируются в β -Т. только в присутствии P_2O_5 , хлоругольных эфиров, карбодимида и т. п.

Меркаптокислоты с разветвленной цепью лактонируются легче, чем α -к-ты с прямой цепью. Подобно свободным меркаптокислотам, но в более жестких условиях циклизируются эфиры γ - и δ -меркаптокислот (внутримолекулярная перэтерификация).

Менее общими методами синтеза Т. являются циклизация β , γ - и γ , δ -непредельных тиолкарбоновых к-т (1), замена кислорода в лактонах серой (2) с помощью P_2S_5 , H_2S , CS_2 , COS , $C(SNH_2)_2$ и т. д.

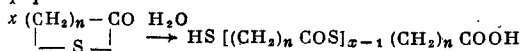


Г. обладают многими свойствами сложных эфиров. Так, при нагревании с водой, легче в присутствии кислот или щелочей они гидролизуются в соответствующие меркаптокислоты, со спиртами переэтерифицируются в эфиры меркаптокислот, с аминами дают амиды:

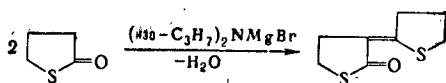


В отличие от лактонов, Т. в реакциях, связанных с размыканием кольца, расщепляются только по связи ацил-сера, а не алкил-сера.

Т. способны полимеризоваться в линейные поли-
тиоэфиры:

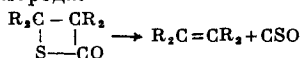


Подобно лактонам, в присутствии щелочных катализаторов Т. вступают в самоконденсацию:



Т. обр., химич. поведение Т. определяется наличием в молекуле реакционноспособной S-ацильной связи,

карбонильной группы и активной метиленовой группы, если в группировке — S — C — CR₂ радикал


$$R=H.$$

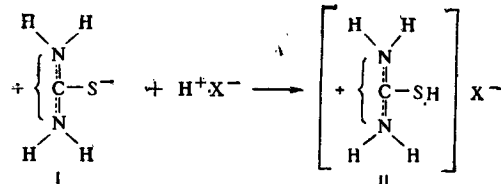
Характерной особенностью β -Т. является способность распадаться при нагревании на олефины и сероокись углерода:

Т. широко используют в органич. синтезе: для получения индигоидных и цианиновых красителей, как полупродукты для пластификаторов и пластмасс, в произ-ве лекарственных веществ.

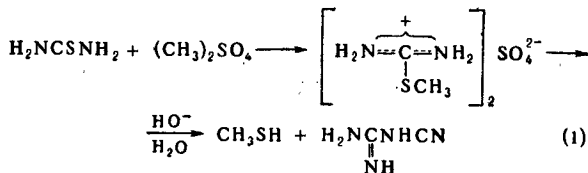
Лит.: Линькова М. Г., Кулешова Н. Д., Кнунянц И. Л., Усп. химии, 1964, 33, вып. 10, 1153; Трисе W. E., Donald J. A., J. Organ. Chem., 1963, 28, № 4, 964.
М. Г. Линькова

ТИОМОЧЕВИНА (диамид тиюгольной кислоты, тиокарбамид) $\text{NH}_2\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$, мол. в. 76,12—белый кристаллич. порошок горького вкуса; т.пл. 180—182° (при быстром нагревании; при медленном нагревании не имеет определенной темп-ры плавления); d_{20}^{20} 1,405. Растворимость Т. (в г на 100 г растворителя): в воде 14,2 (25°), в метаноле 11,9 (25°), в спирте ~4 [25°], в пиридине 12,5 [20—25°], в 50%-ном водном р-ре пиридина 41,2 [20—24°]. Т. найдена в нек-рых растениях.

По химич. свойствам Т. похожа на мочевины, с той разницей, что для Т. более характерны реакции, в к-рых в качестве нуклеофильного центра выступает атом S, а не атом N. Истинное строение Т. правильнее выражать биполярной ф-лой (I); при взаимодействии с к-тами она образует соли (II):

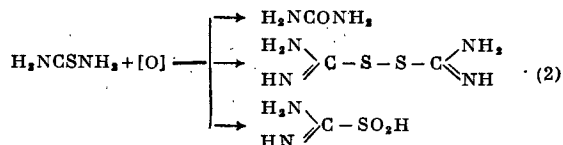


Т. образует также соли с основаниями и комплексные соединения с солями металлов. При алкилировании Т. образуются S-алкилпроизводные изотиомочевины (S-алкилизотиурониевые соли); свободные S-алкилизотиомочевины очень неустойчивы и распадаются с образованием *меркаптанов* [1]:



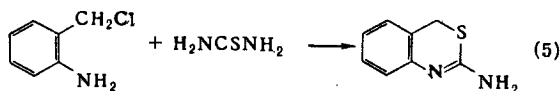
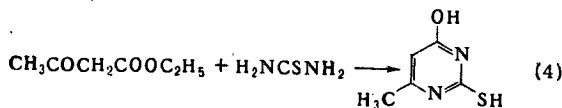
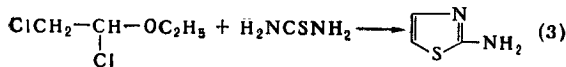
Ацилирование Т. приводит как к N-ацилпроизводным Т., так и к S-ацилпроизводным изотиомочевинам.

При гидролизе в присутствии кислот или оснований Т. дает аммиак, сероводород и углекислый газ. При окислении в зависимости от условий образует мочевины, форманидиндисульфид или форманидинсульфиновую к-ту (2):



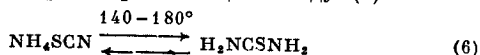
Отщепление сероводорода от Т. приводит к цианамиду. Взаимодействие бифункциональных соедине-

ний с Т. используют для получения различных гетероциклич. систем (3, 4, 5):



Из окисей олефинов при действии Т. получаются тиоокиси олефинов.

Т. получают изомеризацией тиоцианата аммония [аналогично синтезу мочевины по Вёлеру] (6) и присоединением сероводорода к дицианиду (7):



Равновесная смесь тиоцианата аммония и Т. содержит при 140° 28,1% Т., а при 180° 21,8%. Т. токсична для растений, мало токсична для животных. Для анализа Т. используют титрование хлорамином Т. в присутствии иодида калия.

Т. применяют в синтезе различных органич. соединений, в том числе лекарственных препаратов; для идентификации алкилгалогенидов или органич. к-т используют S-алкилизотиурониевые соли. Возможно применение Т. для получения мочевино-формальдегидных смол и в качестве ростового вещества. Т. способна давать соединения включения (клатраты) с различными органич. соединениями, что используется, напр., для разделения парафинов; обычно Т. образует клатраты лишь с разветвленными парафинами и циклопарафинами, но не дает клатратов с парафинами нормального строения. Нек-рые замещенные Т. являются туберкулоstatic. и антигипертироидными агентами.

Лит.: Kirk, v. 1, N. Y., 1947, p. 742, 744; v. 14, N. Y., 1955, p. 470; Chemistry of carbon compounds, ed. E. H. Rodd, v. 1, pt B, Aliphatic compounds, Amst.—[a. o.], 1952, p. 924—27. E. M. Рохлин.

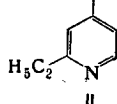
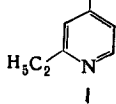
ТИОНАЛИД (β-нафтиламин тиогликолевой кислоты) $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCOSCH}_2\text{SH}$, мол. в. 217,27 — кристаллы, белые иголки; т. пл. 114°; хорошо растворим в метаноле, этаноле, ацетоне, муравьиной и уксусной к-тах, пиридине и многих других органич. растворителях; в 100 мл воды растворяется 0,01 г при 20° и 0,08 г при 95°. Окисление спиртового р-ра Т. йодом в присутствии небольших количеств воды приводит к дисульфиду $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCOSCH}_2\text{S})_2$. При прибавлении спиртового р-ра Т. к аммиачному р-ру соли меди голубая окраска р-ра исчезает и выпадает светло-желтый осадок. Т. образует мало растворимые соединения с металлами группы сероводорода, что используется в аналитич. химии для разделения, весовых, титриметрич. (иодометрич.) и нефелометрич. определений. Разделения элементов с помощью Т. можно проводить, изменяя pH раствора. В растворах, содержащих тартраты и цианиды, осаждаются только Ti. В минерально-кислых р-рах осаждаются Cu, Ag, Au, Hg, Bi, Pd, As, Sb, Sn. Т. используется для гравиметрич. определения элементов платиновой группы, напр. Rh и Ru, для экстракционно-фотометрич. определения Pd (II), для нефелометрич. определений Au. Т. применяют также для выделения примесей элементов, к-рые он осаждает; при анализе жаропрочных сплавов; чистых металлов. Получают Т. кипячением β-

нафтиламина со смесью роданида аммония и монохлоруксусной к-ты.

Лит.: Welcher F. J., Organic analytical reagents, v. 4, N. Y.—L., 1948, p. 163. И. П. Ефимов, М. А. Чепкин.

ТИОНАФТЕН — см. Бензотиофен.

ТИОНИД (этионамид, грекатор, амидазин, тиюамид α-этилизоникотиновой к-ты) $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$, мол. в. 166,25 — кристаллы



мол. в. 166,25 — кристаллы ярко-желтого цвета; т. пл. 161—164°, плохо растворим в воде, хорошо — в теплом спирте и ацетоне; растворяется в разб. к-тах с образованием солей. При нагревании Т. (I) с разб. р-ром NaOH и добавлении нитропруссиды натрия появляется интенсивная фиолетовая окраска. Количественно Т. определяют по методу Кельдаля после кипячения со щелочью или титрованием в диметилформамиде р-ром метилата натрия. Т. получают обработкой нитрила α-этилизоникотиновой к-ты (II) сероводородом в водном NH₃ или пиридине.

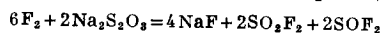
Т. — противотуберкулезный препарат; менее активен, чем тубазид и стрептомицин, но действует на микобактерии, устойчивые к этим препаратам; можно применять в комбинации с основными противотуберкулезными препаратами, а также вместе с циклосерином и пизинамидом.

Лит.: Grumbach F. [e. a.], Compt. rend. Acad. sci., 1956, 242, № 17, 2187; Кучерова Н. Ф. [и др.], Ж. общ. химии, 1959, 29, вып. 3, 915; Машиковский М. Д., Лекарственные средства, М., 1964 (Доп. к изд. 1960 г.).

В. Г. Яшицкий.

ТИОНИЛА ГАЛОГЕНИДЫ — оксигалогениды серы общей формулы SOX_2 , продукты соединения радикала тионил >S с галогенами. Могут рассматриваться как полные галогенангидриды сернистой к-ты (оба радикала OH замещены галогенами). Известны SOF_2 , SOCl_2 , SOFCI и SOBr_2 . Соответствующие устойчивые производные иода не получены.

Фтористый тионил (тионилфторид) SOF_2 — бесцветный, дымящий на воздухе газ; т. пл. 129,5°, т. кип. —43,85°. Гидролизует с образованием HF и H_2SO_4 . Выше 480° взаимодействует со стеклом с образованием SO_2 и SiF_4 . Действием AgF_2 на SOF_2 при 200° получены SOF_4 и SF_5OF . Тионилфторид получают окислением S_2F_2 , а также по реакции



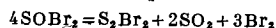
Хлористый тионил (тионилхлорид) SOCl_2 — бесцветная, дымящая на воздухе жидкость; раздражает слизистые оболочки, вызывая тяжелые ожоги; т. пл. —104,5°; т. кип. 75,7°; плотн. 1,675 (0°); теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -49,2$ ккал/моль. Давление пара (в мм рт. ст.) выражается ф-лой $\lg p = 7,60844 - 1648,21/T$. Начинает разлагаться выше темп-ры кипения, при 440° распадается полностью: $4\text{SOCl}_2 = 3\text{Cl}_2 + 2\text{SO}_2 + \text{S}_2\text{Cl}_2$. Холодной водой гидролизует с образованием сернистой и соляной к-т; при действии горячей воды образуется еще H_2SO_4 и S; может служить дегидратирующим агентом. При высоких темп-рах SOCl_2 реагирует с большинством металлов, переводя их в хлориды и сульфиды; с HBr образует SOBr_2 , с газообразным HJ дает SOJ_2 , к-рый распадается: $2\text{SOCl}_2 + 4\text{HJ} = 4\text{HCl} + \text{SO}_2 + \text{S} + 4\text{J}_2$; при взаимодействии тионилхлорида с KJ также образуется неустойчивый SOJ_2 ; р-р последнего в CCl_4 дает характерные спектры поглощения. Действием NH_3 на SOCl_2 можно получить имидодисульфинамид $\text{HN}(\text{SONH}_2)_2$.

В пром-сти SOCl_2 получают прямым взаимодействием серы, кислорода и хлора при 180—200° с использованием в качестве катализатора активированного угля; из продуктов реакции SOCl_2 выделяют охлажде-

нием. Тионилхлорид получают также действием O_2 или SO_3 на SCl_2 с тем же катализатором; от образующегося одновременно пиросульфурилхлорида $S_2O_5Cl_2$ тионилхлорид отделяют фракционной перегонкой. Действием избытка SO_2 на CCl_4 в присутствии $AlCl_3$ при 150° и давлении ок. 40 атм получен $SOCl_2$ с выходом 70–80%. Этот метод может быть применен в промышленности. В органич. химии $SOCl_2$ широко используют как хлорирующий реагент; в промышленности его применяют для хлорирования каучука, для ускорения полимеризации нек-рых производных этилена.

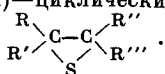
Тионилхлорфторид $SOFCl$ — бесцветная жидкость при 0° ; т. пл. — $139,5^\circ$, т. кип. $12,2^\circ$, плотн. 1,580 (0°).

Бромистый тионил (тионилбромид) $SOBr_2$ — желто-оранжевая жидкость, разлагающаяся уже при комнатной темп-ре; плотн. 2,672 (25°); т. пл. — 52° ; кипит при 138° и 773 мм рт. ст. При 150° полностью разлагается по реакции:



Легко гидролизуются с образованием H_2SO_3 и $2HBr$. Растворим в бензоле, CS_2 , CCl_4 и хлороформе. Реагирует с металлами аналогично $SOCl_2$, но при менее высоких темп-рах. Получают $SOBr_2$ пропусканием через $SOCl_2$ газообразного HBr при 0° . Применяют как бромлирующий агент в органич. химии.

ТИООКСИ ОЛЕФИНОВ (тираны) — циклические трехчленные сульфиды общей ф-лы

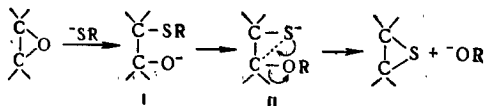


Простейший представитель Т. о. — тиоокись этилена, бесцветная жидкость с неприятным запахом. Свойства нек-рых замещенных Т. о. приведены в таблице:

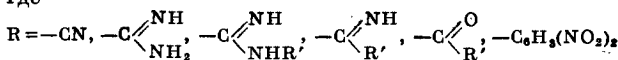
Тиоокиси	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}
Этилена $\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{array}$	54,93/760	1,4914 (20°)
Пропилена $\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{array}$	75–76/760	1,473 (19°)
Бутилена-1 $\begin{array}{c} C_2H_5-CH-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{array}$	104–105/760	1,475 (15°)
Изобутилена $\begin{array}{c} (CH_3)_2C-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{array}$	84–86/760	1,4641 (20°)
Бутадиена $\begin{array}{c} CH_2=CH-CH=CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{array}$	103–104/760	—
Аллилхлорида $\begin{array}{c} ClCH_2-CH=CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{array}$	138/760	1,5280 (20°)
Стирола $\begin{array}{c} C_6H_5-CH=CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{array}$	87–88/4	1,6015 (20°)
Тетрафенилэтилена $\begin{array}{c} (C_6H_5)_2C=C(C_6H_5)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{array}$	175–178 *	—

* Темп-ра плавления.

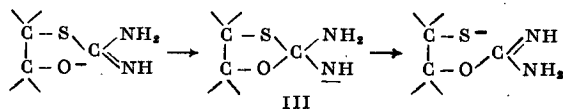
Удобнее всего получать Т. о. взаимодействием соответствующих окисей олефинов с тиоцианатами, тиамодами, тиокислотами или динитроготиофенолом:



где

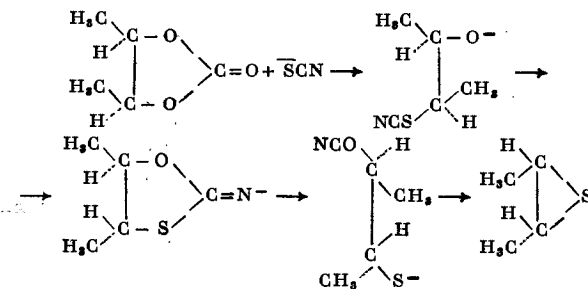


При перегруппировке S-замещенных меркаптоспиртов (I) в O-замещенные производные (II) обычно промежуточно образуется соединение с пятичленным циклом (III)

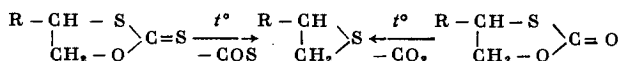


III

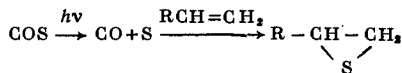
Раскрытие окисного и замыкание тиоокисного цикла сопровождается вальденовским обращением. Аналогично окисям олефинов реагируют и циклич. карбонаты гликолей:



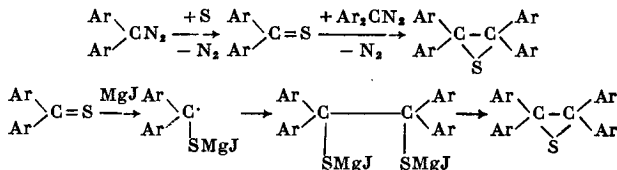
Карбонаты и тиокарбонаты меркаптоспиртов при нагревании также превращаются в Т.о.:



1,2-Меркаптоспирты, а еще лучше их O- или S-ацильные производные замыкаются в Т.о. под действием слабощелочных (реже кислотных) реагентов. Лишь в последние годы удалось применить для синтеза Т. о. способ, аналогичный окислению олефинов при получении α -окисей: атомарная сера, образующаяся при фотоллизе сероокиси углерода, присоединяется к этилену и пропилену, давая соответствующие тиоокиси (выход более 60%):

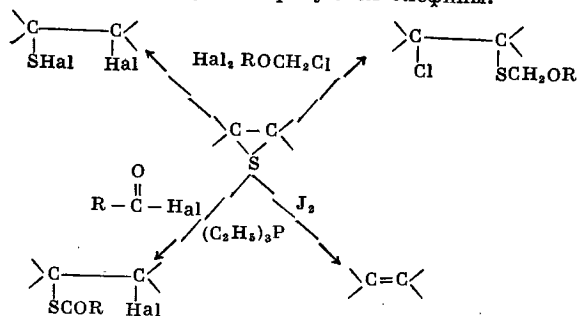


Ароматич. Т. о. удобно получать взаимодействием диарилдiazометана с тиокетонами или просто с серой, а также обработкой диарилтиокетонных смесью магния с иодистым магнием:

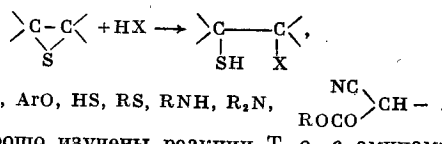


По химич. свойствам Т. о. во многом подобны окисям олефинов. Однако в ряде случаев Т. о. ведут себя иначе. Т. о., особенно низшие, легко полимеризуются в присутствии следов кислот или оснований в твердые полимеры. При нагревании тиоокиси этилена до 220° в токе азота образуется димер — 1,4-дитиан, тогда как окись этилена в этих условиях изомеризуется в ацетальдегид. Конц. галогеноводородные к-ты раскрывают цикл Т. о. и дают β -галогеномеркаптаны. Ангидриды и галогенангидриды, α -хлоралкиловые

эферы, а также хлор и бром раскрывают цикл Т. о., однако под действием иода или триэтилфосфита от них отщепляется сера и образуются олефины:

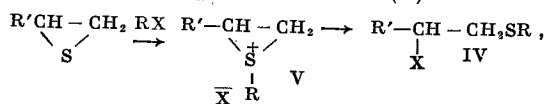


С соединениями, содержащими подвижные атомы водорода, Т. о. реагируют, образуя соответствующие β-меркаптопроизводные:



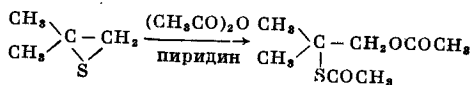
Особенно хорошо изучены реакции Т. о. с аминами, т. к. β-меркаптоамины являются активными противолучевыми препаратами.

В отличие от окисей олефинов, Т. о. при действии металлоорганич. соединений или алюмогидрида лития отщепляют серу и превращаются в олефины. При раскрытии цикла в несимметричных Т. о. возможно образование двух продуктов. В кислой среде, в отличие от окисей олефинов, Т. о. дают обычно соединения типа (IV), что объясняется промежуточным образованием сульфониевых ионов (V):

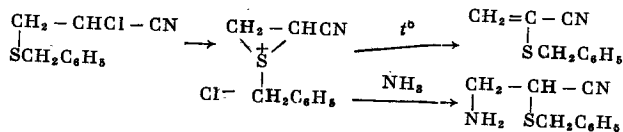


где X = Cl, Br; R = H, CH₃CO, C₆H₅CO, R'OCH₂.

В присутствии же основного катализатора — пиридина — происходит обычное раскрытие цикла:



Промежуточным образованием трехчленного сульфониового цикла объясняют легкость гидролиза β-хлорсульфидов, изомеризацию β-оксисульфидов при замене оксигруппы хлором и перегруппировку производных α-галогено-β-алктиокислот в производные α-алктиокислот:



Т. о. используют как полупродукты в органич. синтезе. Из них могут быть приготовлены пластификаторы, инсектициды и фунгициды, нек-рые лекарственные препараты, вспомогательные в-ва для резиновой пром-сти и пр.

Лит.: Иоффе Д. В., Рачинский Ф. Ю., Усп. химии, 1957, 26, вып. 6, 678; Wineman R. J. [a. o.], J. Organ. Chem., 1962, 27, № 42, 4222; Latif N., Fathy I., там же, 1962, № 5, 1633; Strausz O. P., Gunning H. E., J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, № 21, 4080. Н. П. Гамбарян.

ТИООКСИН (8-меркаптохинолин) C₉H₇NS, мол. в. 161,23 — серусодержащий аналог 8-оксихинолина (оксина). Т. амфотерное соединение (pK_{SH} 8,48 и pK_{NH} 2,02), образующее соли с к-тами и щелочами. В безводном состоянии Т. — маслянистая сине-фиолетовая жидкость. В влажном воздухе или при выделении из водных р-ров Т. образует ярко-красные кристаллы дигидрата C₉H₇NS·2H₂O. В пром-сти выпускают натриевую соль C₉H₆NSNa·2H₂O — лимонно-желтые кристаллы. Сине-фиолетовая окраска безводного Т. обязана присутствию 0,4% формы с внутримолекулярной водородной связью, красная окраска дигидрата Т. является следствием циклизации с одной молекулой H₂O, связанной с азотом и SH-группой. Концентрация биполярной формы в р-рах Т. пропорциональна диэлектрич. постоянной растворителя. Т. образует окрашенные внутрикомплексные соли (нерастворимые в воде и растворимые в органич. растворителях) с элементами, образующими не гидролизующиеся водой сульфиды. По сравнению с 8-оксихинолином и его солями абсорбционные максимумы в спектрах Т. и его солей имеют bathochromic сдвиг, к-рый пропорционален энергии связи Me—N и обратно пропорционален энергии связи Me—S. Интенсивность окраски тиооксинатов в максимумах поглощения в общем пропорциональна количеству молекул Т., связанных с центральным атомом. Разработаны фотометрич. и амперометрич. методы определения Pd, Re, Cu, Mo, In, Ca, Pt, Mn, Au, Cd и др. элементов с помощью Т. Применяют Т. для экстракционной очистки различных солей от примесей тяжелых металлов.

Лит.: Банковский Ю. А. [и др.], Ж. аналит. химии, 1958, 13, вып. 6, с. 643; вып. 5, 507; 1959, 14, вып. 2, 222; вып. 3, 313; вып. 5, 523; 1960, 15, вып. 1, 4; 1961, 16, вып. 5, 562; 1963, 18, вып. 6, 668; 1964, 19, вып. 1, 48; вып. 4, 414; Кузнецов В. И. [и др.], там же, 1958, 13, вып. 3, 267; Усатенко Ю. И., Супрунов В. И., Изв. АН Латв. ССР. Серия хим., 1963, № 1, 25. Ю. А. Банковский.

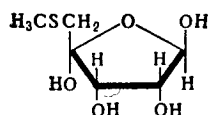
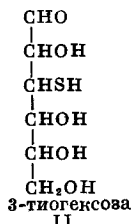
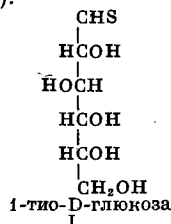
ТИОПЕНТАЛНАТРИЙ [пентотал, тиопентабарбитал, тиотал, натриевая соль 2-тио-5-этил-5-(1-метилбутил) барбитуровой кислоты] C₁₁H₁₁O₂N₂SNa, мол. в. 264,32 — сухая пористая масса зеленовато-желтого цвета, содержащая в виде примеси 6% Na₂CO₃; легко растворим в воде; водные р-ры нестойкие. При подкислении р-ра Т. минеральной к-той выделяются кристаллы 2-тио-5-этил-5-(1-метилбутил) барбитуровой к-ты (т. пл. 155—157°). При сплавлении Т. с едким кали выделяется аммиак, сплавленная масса окрашивается в красный цвет, а при растворении ее в воде и подкислении выделяется H₂S. Количественное определение Т. производится по взвешиванию остатка после извлечения хлороформом подкисленного р-ра навески препарата.

Исходными продуктами для получения Т. являются диэтиловый эфир этилмалоновой к-ты и 2-бромпентан. Образующийся при их взаимодействии (в присутствии этилата натрия) 5-этил-5-(1-метилбутил)-малоновый эфир конденсируют с тиомочевинной в среде спиртового р-ра этилата натрия, выделяют тиопентакислоту, к-рую растворяют в едком натре, прибавляют 6% Na₂CO₃ и высушивают. Т. применяют в хирургич. практике для кратковременного наркоза (введением р-ра препарата в вену).

Лит.: Tabern D. L., Volwiler E. H., J. Amer. Chem. Soc., 1935, 57, № 10, 1961; Buděšinsky Z., Prátník M., Synthetische Arzneimittel, B., 1961; Робозова Н. В., Советская медицина, 1953, № 10, 27. О. Ю. Магидсон.

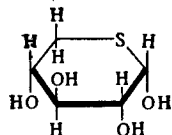
ТИОСАХАРА — производные сахаров, в к-рых 2-валентная сера замещает один из атомов кислорода. В зависимости от положения атома серы Т. делятся на

след. группы: 1) Т., в к-рых сера замещает кислород карбонила, напр. 1-тиоальдозы (тиозы), представителем к-рых является 1-тио-D-глюкоза (I); 2) Т., в к-рых сера замещает кислород в одном из спиртовых гидроксильных, напр. 3-тиогексоза (II), и ω-тиоальдозы (напр., III); 3) Т., содержащие серу в цикле (напр., IV).



5-S-метил-5-тио-
6-рибофураноза

III



5-тио-α-D-тиопираноза

IV

В природе обнаружены только 1-тио-D-глюкоза, к-рая встречается в виде сложных гликозидов во многих растении (см. *Тиогликозиды*), и 5-S-метил-5-тио-D-рибоза (III), содержащаяся в дрожжах в виде нуклеозида. Синтетически получено много тиозамещенных моносахаридов и олигосахаридов (напр., титотригалаза), их гликозиды и др. производные. Т. по физич. и химич. свойствам близки моносахаридам. Большинство Т. трудно кристаллизуется, некие в кристаллич. виде не получены.

1-Тиоальдозы являются типичными восстанавливающими сахарами — восстанавливают р-р Фелинга в водных р-рах, существуют в виде таутомерных форм и мутаротируют, образуют тиоацетали, дитиоацетали и тиогликозиды; они дают также реакции тиолов — легко окисляются до дисульфидов (перекисью водорода, иодом). Тиольная группа в 1-тиоальдозах легко алкилируется избирательно галогеналкилами с образованием 1-тиогликозидов. При восстановлении 1-тиоальдоз никелем Рея происходит их десульфирование. Т. с S в других положениях также близки по свойствам моносахаридам. Синтетически 1-тиоальдозы получают конденсацией поли-О-ацетилгликозилгалогенидов с тиолами с последующим удалением блокирующих групп и др. способами.

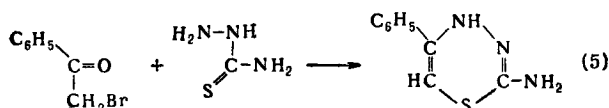
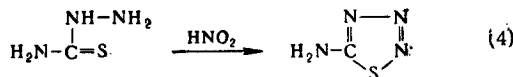
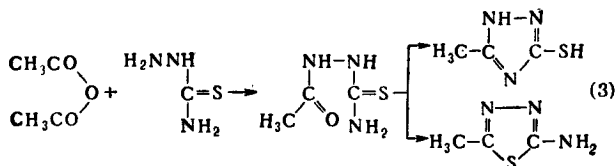
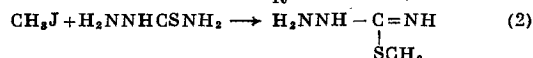
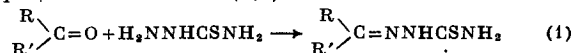
Т. с серой, заменяющей кислород в спиртовом гидроксиле, получают синтетически из производных замещением сульфозэфирной группировки или галогена на сульфгидрильную группу и др. методами. Т. с серой в цикле получены циклизацией ω-тиозамещенных сахаров.

Т. используют в синтезе дезоксисахаров и др. синтезах; 1-тиоглюкозу применяют для стабилизации водных р-ров аскорбиновой к-ты, тиамин и стрептомицин, ее золотая соль (ауротиоглюкоза, с о л г а н а л) — физиологически активное вещество (стимулирует секрецию аденокортикотропного гормона и др. физиол. процессы); применяют в медицине и в фотографии для стабилизации эмульсий.

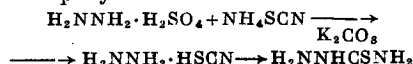
Лит.: Advances Carbohydr. Chem., 1945, 1, 129; 1963, 18, 123; Reid E. E., Organic chemistry of bivalent sulfur, v. 1, N. Y., 1958, p. 391—394; v. 2, N. Y., 1960, p. 221—27; v. 3, N. Y., 1960, p. 349—61; Methods in carbohydrate chemistry, ed. R. L. Whistler, M. L. Wolfrom, v. 2, N. Y.—L., 1963, p. 433; Pryor W. A., Mechanisms of sulfur reactions, N. Y.—L. o. J., 1962; Organic sulfur compounds, ed. N. Kharasch, v. 1, N. Y.—L. o. J., 1961.

Л. И. Лившич.

ТИОСЕМИКАРБАЗИД (амид гидразинтионкарбоновой кислоты, гидразид тионкарбаминовой кислоты, аминокетимочевина) $\text{H}_2\text{NNHC(S)NH}_2$, мол. в. 91,14 — бесцветные кристаллы, т. пл. 181—183° (с разл.); растворим в спирте и воде. По химич. свойствам Т. напоминает, с одной стороны, *семикарбазид*, а с другой — *тиомочевину*. Т. реагирует с альдегидами или кетонами, образуя тиосемикарбазоны (1) — хорошо кристаллизующиеся и плохо растворимые соединения; последние при взаимодействии с солями меди, серебра и ртути дают характерные соли. Алкилирование Т. приводит к S-производным изотиосемикарбазида (2). При ацилировании Т. образуются N-ацилпроизводные, к-рые при дегидратации превращаются в производные *триазола* или *тиадиазола* (3). Из Т. могут быть получены и другие гетероцикл. системы (4,5):



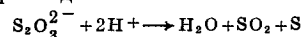
Т. получают из гидразинсульфата и тиоцианата аммония в присутствии поташа:



Т. применяют в синтезе различных органич. соединений и для идентификации альдегидов и кетонов; его используют также как яд для крыс и антиоксидант. Некоторые тиосемикарбазоны являются антигуберкулезными препаратами.

Лит.: Kirk, v. 7, N. Y., 1951, p. 586; Chemistry of carbon compounds, ed. E. H. Rodd, v. 1, Amst.—L. o. J., 1952, p. 928. Е. М. Рохлин.

ТИОСЕРНАЯ КИСЛОТА (серповатистая кислота) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — непрочная двухосновная к-та; производное серной к-ты, в к-ром атом кислорода замещен на атом серы. Т. к. образуется как промежуточный продукт при действии кислот на ее соли — тиосульфаты, и в водном р-ре распадается:



Т. к. более устойчива в эфирном р-ре. Но и в нем она распадается при нагревании, сначала по ур-нию: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_3$. Эта реакция обратима; поэтому в эфирном р-ре Т. к. можно синтезировать из H_2S и SO_3 . Бесводная Т. к. может быть также получена взаимодействием тиосульфатов с хлористым водородом.

Из тиосульфатов известны представители только одного ряда — соли состава $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Тиосульфаты вполне устойчивы, как правило, бесцветны и хорошо растворимы в воде. Наибольшее практич. значение имеет *натрия тиосульфат*.

ТИОСПИРТЫ — см. Меркаптаны.

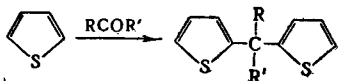
ТИОФЕН C_4H_4S , мол. в. 84,07 — пятичленное гетероциклич. соединение с одним атомом серы; бесцветная жидкость с запахом, напоминающим запах бензола; хорошо растворим в углеводородах и в других органич. растворителях; с водой не смешивается. Теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -19,6$ ккал/моль; $t_{\text{крит.}} 310^\circ$, $P_{\text{крит.}} 45$ атм; теплота парообразования 7,76 ккал/моль. Нек-рые другие физич. свойства Т. и низших его гомологов приведены в таблице.

Соединение	Т. кип., °C	Т. пл., °C	d_4^{20}	n_D^{20}
Тиофен	84,1	-38,3	1,0644	1,5287
2-Метилтиофен	112,5	-63,5	1,0194	1,5203
3-Метилтиофен	115,4	-68,9	1,0216	1,5204
2,5-Диметилтиофен	135,5	-62,6	0,9858	1,5126

Кольцо Т. расположено в одной плоскости.

Все реакции Т. могут быть разделены на две большие группы.

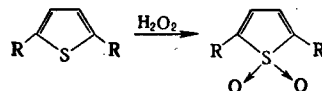
1. Реакции, идущие с сохранением ароматической системы. Т. обладает ярко выраженным ароматич. характером; из всех гетероароматич. соединений он наиболее близок по химич. свойствам к бензолу (см. *Ароматические системы*). Кроме того, тиофеновые соединения мало отличаются от соответствующих бензольных аналогов по темп-ре кипения. На указанных фактах основано представление о том, что атом серы в известном смысле эквивалентен виниленовой группе $-\text{CH}=\text{CH}-$. Такой подход, однако, имеет лишь весьма ограниченное значение, что следует уже из существенных отличий в геометрии и распределении электронной плотности (в отличие от бензола, Т. обладает дипольным моментом). Наличие гетероатома приводит к повышению электронной плотности в α -положениях тиофенового кольца, к-рые, напр., в реакциях электрофильного замещения приблизительно в 1000 раз активнее, чем β -положения. Тиофеновые соединения вступают в реакции замещения значительно легче и в более мягких условиях, чем соответствующие бензольные аналоги. В частности, Т. и его гомологи по своей активности при электрофильном замещении приближаются к таким активированным системам, как эфиры фенолов. Тиофеновые соединения менее стабильны, чем их бензольные аналоги, поэтому многие реакции в ряду Т. сопровождаются полимеризацией и деструкцией. В частности, Т. хорошо алкилируется лишь в мягких условиях при использовании более активных третичных и вторичных (но не первичных) галогеналкилов. Т. очень легко и гладко ацилируется, причем в качестве конденсирующих агентов можно использовать SnCl_4 , TiCl_4 , ZnCl_4 , эфират AlCl_3 , а в качестве растворителя — бензол, к-рый в присутствии таких агентов не ацилируется. Т. формилируется действием N,N -диметилформамида или N -метилформанилида в присутствии POCl_3 . Взаимодействие Т. с альдегидами и кетонами в присутствии к-т приводит к соответствующим ди-(тиенил-2)-алканам:



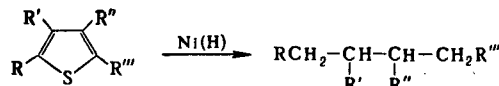
Очень легко в ряду Т. идут нитрование, галогенирование, сульфирование, хлорметилирование и другие реакции электрофильного замещения, причем реакцию обычно трудно остановить на стадии получения монозамещенного. Восстановлением нитротииофенов могут быть получены аминотииофены, к-рые значительно менее устойчивы, чем анилин; их комплексные

соединения с SnCl_4 способны к реакциям диазотирования и азосочетания. Характерной и препаративно важной особенностью Т. является возможность его прямого металллирования действием солей ртути и литийорганич. соединений.

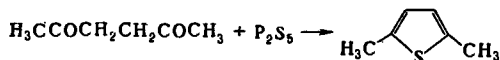
2. Реакции, при которых ароматическая система не сохраняется. Непредельные свойства выражены в Т. значительно слабее, чем в его ближайших аналогах — фуране и пирроле. Так, в ряду Т. описано всего несколько случаев диенового синтеза, причем к этой реакции неспособны ни Т., ни его гомологи, а лишь нек-рые конденсированные системы, включающие тиофеновое кольцо, напр. замещенные изотионафена. Гидрирование в ряду Т. идет обычно с трудом, что связано с отравляющим действием серы на многие катализаторы этого процесса. Тем не менее, с такими катализаторами, как Pd/C , MoS_2 , Т. может быть прогидрирован до тетрагидротииофена (тиофана). Дигидротииофены образуются при восстановлении Т. натрием в жидком NH_3 . Характерной реакцией, превращающей тиофеновое соединение в непредельную систему, является окисление в сульфон по схеме:



Важной специфич. реакцией, к-рая широко изучается в последние годы, является восстановительная десульфуризация Т. и его соединений действием скелетного никеля, причем образуются алифатич. соединения:



Высокая реакционная способность Т. позволяет легко получить из него или его гомологов разнообразные замещенные, к-рые при восстановительной десульфуризации превращаются в насыщенные соединения различных классов. В частности, разработаны пути получения на основе Т. алифатич. карбоновых к-т; оксикислот, высших спиртов, кетонов, ацеталей, простых эфиров, аминов, аминспиртов, разнообразных аминокислот и лактамов, а также высших циклоалифатич. соединений (см. *Макроциклические соединения*). Значительное количество Т. и особенно его гомологов находится в легких фракциях смолы высокосернистых сланцев Поволжья. Доступным сырьем для получения Т. являются углеводороды нефти фракции C_4 и сера или ее простейшие соединения (SO_2 и H_2S). Т. можно получить также пропускаям ацетилена (или фурана) и H_2S над Al_2O_3 при $300-400^\circ$. Гомологи Т., а также нек-рые его производные могут быть получены замыканием соответствующих 1,4-дикарбонильных соединений с помощью пятисернистого фосфора, напр.:



Химия Т. особенно интенсивно развивается последние 10—15 лет. Исследуется реакционная способность Т., синтезированы сотни соединений с полезными свойствами (биологически активные соединения, вспомогательные вещества для полимеров, реагенты для разделения элементов и др.).

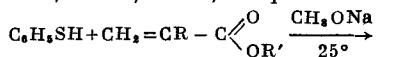
Лит.: Блике Ф.; Химия тииофена, в сб.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 1, М., 1953, с. 165—218; Gronowitz S., Recent advances in the chemistry of thiophenes, в сб.: Advances in heterocyclic

chemistry, v. 1, N. Y.—L., 1963; Goldfarb Y. L., Fabricichnyy B. P., Shalavina I. P., Tetrahedron, 1962, 18, № 1, 21; Goldfarb Y. L., Taits S. Z., Belenkiy L. I., там же, 1963, 19, № 12, 1851; Тайт С. З., в кн.: Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефти и нефтепродуктах, т. 6, М., 1964, с. 133. Л. И. Белецкий.

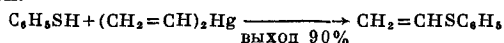
ТИОФЕНОЛ (фенилмеркаптан, меркаптобензол), мол. в. 110,18 — бесцветная жидкость с неприятным запахом; т. кип. 169°/760 мм, 68°/20 мм;



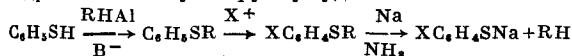
d_4^{20} 1,0780; n_D^{20} 1,587; теплота плавления 24,90 кал/г. Т. нерастворим в воде, легко растворим в спирте, эфире, бензоле, сероуглероде и др. органич. растворителях. Т. намного более сильная кислота, чем фенол. Он может быть количественно оттитрован щелочами в спиртовом р-ре и легко образует устойчивые соли щелочных и тяжелых металлов; особенно характерны хорошо кристаллизующиеся ртутные соли, напр. C_6H_5SHgCl , т. пл. 192° (с разл.). Т. легко окисляется в дифенилдисульфид уже при стоянии на воздухе, особенно в присутствии водного р-ра аммиака. Окисление Т. в жестких условиях идет вплоть до образования бензолсульфокислоты. С хлором или бромом Т. образует фенилсульфенгалогениды. Реакцию окисления Т. иодом используют для его количественного определения. Атом водорода меркаптогруппы в Т. можно легко заместить алкильными или ацильными, а в жестких условиях и арильными группами. Т. легко присоединяется по связям $C=C$, $C\equiv C$, $C=N$, $C=O$, напр.:



При взаимодействии Т. с неперелыми металлоорганич. соединениями получают виниловые тиоэфиры:



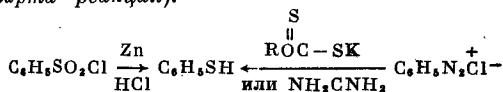
Производные Т., замещенные в бензольном ядре, получают общими путями, т. к. электрофильные реагенты прежде всего атакуют атом серы. Так, при попытках нитрования или бромирования Т. получают дисульфид, а при попытках ацилирования Т. по реакции Фриделя—Крафуса — малоактивные S-ацилтиофенолы. Поэтому обычно Т. превращают в алкилфенилсульфид, к-рый легко вступает в реакции электрофильного замещения; после введения заместителей в ядро S-алкильную группу удаляют:



где $X^+ = Br^+$, NO_2^+ , $R - \overset{+}{C}O$ и т. д.

Только олефины в присутствии BF_3 непосредственно алкилируют Т. в ядро.

Т. получают восстановлением серосодержащих производных бензола (дифенилдисульфида, бензолсульфиновой к-ты, бензолсульфохлорида) или заменой других группировок на меркаптогруппу (см. также Лейкарта реакция):



Т. и его производные находят применение в синтезе красителей, полимеров, ингибиторов радикальных реакций, стабилизаторов и других добавок к синтетич. каучукам.

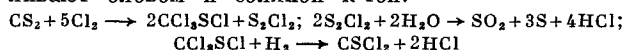
Лит.: Reid E. E., Organic chemistry of bivalent sulfur, v. 1—2, N. Y., 1958—60; Herz A. H., Tarbell D. S., J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, № 19, 4657. Н. П. Гамбарян.

ТИОФОС — см. Фосфорорганические инсектициды.

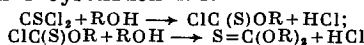
ТИОФОСГЕН (тиокарбонилхлорид) $S=CCl_2$, мол. в. 115,08 — подвижная красноватая жидкость, чрезвычайно неприятного запаха; т. кип. 73,5°; d_4^{15} 1,5085;

n_D^{20} 1,5442; дымит на воздухе, в воде нерастворима.

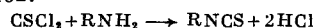
Для получения Т. исходят из сероуглерода, при хлорировании к-рого образуется перхлорметилмеркаптан и однохлористая сера; при перегонке этой смеси с паром отгоняется CCl_2SCl , к-рый восстанавливают оловом и соляной к-той:



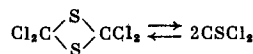
По многим свойствам Т. схож с фосгеном. Так, при реакции со спиртами он образует эфиры тиохлоругльной и тиоугльной к-т:



Взаимодействие Т. с аминами ведет к образованию изотиоцианатов:



Т. обладает удушающим действием, но по токсичности значительно уступает фосгену. По многим химич. свойствам Т. отличается от фосгена. Так, он присоединяет моль аммиака с образованием NH_4CNS , медленно гидролизует по схеме: $CSCl_2 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + H_2S + 2HCl$. На солнечном свете превращается в циклич. димер (т. пл. 116°), обратимо диссоциирующий при 180°:



Лит.: Синтезы органических препаратов. Сб. 1, пер. с англ., М., 1949, с. 384; Schönbeger A., Stephenson A., Ber., 1933, 66, № 4, 567. А. Ф. Комиссаров.

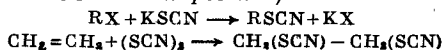
ТИОЦИАН $(SCN)_2$ — то же, что родан.

ТИОЦИАНАТЫ (роданиды) — производные тиоциановой (роданистоводородной) к-ты. Неорганич. Т. — соли, напр. аммония роданид, калия роданид и др. Среди органич. Т. наибольшее значение имеют эфиры роданистоводородной к-ты (алкил- и арилтиоцианаты, $RSCN$). Алкилтиоцианаты — бесцветные жидкости с приятным эфирным запахом, нерастворимы в воде, растворимы в органич. растворителях. Физич. константы важнейших Т. приведены в таблице.

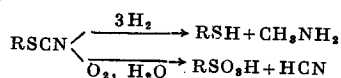
Тиоцианаты	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}
CH_3SCN	130,5/765	1,4685	1,0744
C_2H_5SCN	145,5/765	1,4630	1,0116
$n-C_4H_9SCN$	164,5/760	1,4631	0,9817
$n-C_6H_{13}SCN$	184/770	1,4639	0,9610
$n-C_8H_{17}SCN$	91/16	1,4620	—
$n-C_{12}H_{25}SCN$	154—6/2,5	—	—
$n-C_{16}H_{33}SCN$	249/30	—	—
$C_{11}H_{23}COOCH_2CH_2SCN$	190/0,1	1,4692	0,9760
$C_6H_5OCH_2CH_2OCH_2CH_2SCN$	120—5/0,25	1,4657	1,0210
$O \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ CH_2CH_2SCN \end{array}$	140—150/25	1,5298	—
$NCSCN - CH_2SCN$	90—90,5 *	—	—

* Темп-ра плавления.

Т. обычно получают алкилированием солей тиоциановой к-ты алкилгалогенидами, эфирами серной к-ты и др. алкилирующими агентами, взаимодействием родана с органич. соединениями и др. способами (подробнее см. Роданирование):



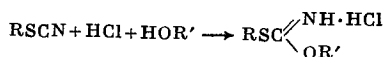
Восстановление Т. приводит к меркаптанам и метиламину, окисление, напр., азотной к-той — к сульфокислотам:



Нек-рые свойства Т. напоминают свойства алкилгалогенидов; так, с третичными аминами Т. дают соли аммония, с сульфидами щелочных металлов — тиоэфиры и т. д.

Важным свойством Т. является их способность изомеризоваться при нагревании в изотиоцианаты, т. наз. *горчицные масла*: $\text{RSCN} \rightarrow \text{SCNR}$.

Особенно легко (уже при простой перегонке) перегруппировывается аллилтиоцианат. Действие на Т. HCl в присутствии спирта получают хорошо кристаллизующиеся иминоэфиры алкилтиоугольной к-ты:



Последняя реакция может быть использована для идентификации Т.

Многие Т. нашли широкое применение как инсектициды (летан-60, летан-384, эфир родануксусной к-ты и изоборнеола, т. наз. танит и др.), фунгициды (2,4-динитророданбензол), бактерициды и гербициды; нек-рые Т. используют как стабилизаторы хлоруглеводородов, смазок, эмульгаторов (лорол) и др. Т. практически нетоксичны.

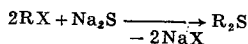
Лит.: K i r k, v. 14, N.Y., 1955, 68—76. В. Н. Фросин. **ТИОЦИАНОВАЯ КИСЛОТА** — см. *Роданистоводородная кислота*.

ТИОЭФИРЫ (диалкил- или диарилсульфиды) RSR' — сернистые аналоги простых эфиров. Низшие алифатич. Т. — бесцветные со слабым эфирным запахом жидкости, нерастворимые в воде, растворимые в органич. растворителях. Энергия C—S связи в Т. 72,8 ккал/моль, длина 1,82 Å. Физич. свойства нек-рых Т. приведены в таблице.

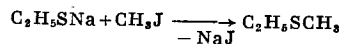
Тиоэфиры	Т. пл., °C	Т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}
Диметилсульфид	98,27	37,34	0,8482	1,4355
Диэтилсульфид	–103,95	92,10	0,8362	1,4430
Дипропилсульфид	–102,5	142,83	0,8377	1,4487
Диизопропилсульфид	–78,08	120,02	0,8146	1,4388
Дибутилсульфид	–76,7	188,91	0,8385	1,4503
Дифенилсульфид		162,5 ^a	1,1900	1,6312
Этилсульфид (тио- окись этилена) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ S	–109	54,93	1,013	1,491
Тетраметилсульфид (тиофан) $\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ S	–96,16	121,12	0,9987	1,5048

^a При 18 мм.

Симметричные алифатич. Т., иногда наз. также сернистыми алкилами, обычно получают алкилированием неорганич. сульфидов (напр., Na_2S) алкилгалогенидами, алкилсульфатами и др. алкилирующими агентами:

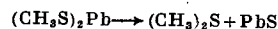


Смешанные Т. получают алкилированием меркаптидов:

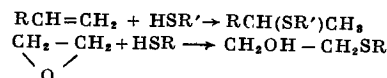


Т. могут быть также получены термич. разложением меркаптидов тяжелых металлов (напр., свинца или

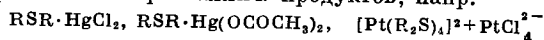
кадмия):



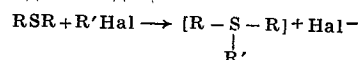
взаимодействием меркаптанов с олефинами и окисями алкилей:



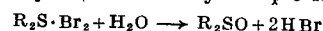
Т. широко распространены в природе, напр. нек-рые нефти содержат до 4—5% серы, большая часть к-рой связана в виде сульфидов; такие важные природные продукты, как *метионин*, *биотин*, *лантионин* и др., также содержат сульфидную серу. Важнейшие химич. свойства Т. объясняются наличием двух свободных электронных пар у атома серы. Так, Т. присоединяют соли тяжелых металлов (Pt, Pd и Hg) с образованием кристаллич. продуктов, напр.



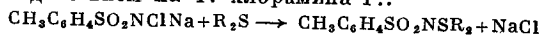
и др. К Т. также легко присоединяются алкилгалогениды и алкилсульфаты. Образующиеся соли сульфония (см. *Сульфониесоединения*) трудно растворимы в органич. растворителях и поэтому иногда их используют для выделения Т.:



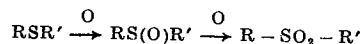
Присоединение в мягких условиях Br_2 или J_2 приводит к образованию кристаллич. продуктов типа $\text{RSR} \cdot \text{Br}_2$, легко гидролизующихся в сульфокислоты:



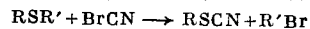
Эта реакция может быть использована для количественного определения Т. Для идентификации Т. служат хорошо кристаллизующиеся сульфидины, к-рые получают действием на Т. хлорамина-Т.:



Т. легко окисляются (напр., азотной к-той) до *сульфоксидов*; окисление в более жестких условиях (дымашей HNO_3 , надкислотами и RuO_4) приводит к *сульфонам*:



Связь C—S в Т. кислыми реагентами рвется труднее, чем связь C—O в простых эфирах; так, 30%-ный р-р HBr в ледяной CH_3COOH при кипячении в течение двух часов с бензилфенилсульфидом дает только 30% $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCOHCH}_3$. Аналогично ведут себя HJ, POCl_3 и др. реагенты. Т. количественно расщепляются галогенидами (и иногда галогенами):



Т. нашли широкое применение как антиокислительные и стабилизирующие добавки к моторным топливам, смазочным маслам и латексам [например, диэфиры общей ф-лы $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR})_2$, дикрезилсульфиды и др.]. Нек-рые Т. используют как лекарственные препараты, красители, детергенты [напр., $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{S}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$], растворители [напр., $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$]. Т. нетоксичны; однако среди галогенозамещенных Т. встречаются соединения с сильной физиологич. активностью, напр. иприт (см. β, β'-*Дихлордиэтилсульфид*).

Лит.: Сhem. Revs, 1951, 49, № 1, 1—90; Физико-химические константы сераорганических соединений, под ред. Б. В. Айвазова, М., 1964.

ТИПОВ ТЕОРИЯ — одна из старых химич. теорий, согласно к-рой все вещества построены подобно немногим простейшим неорганич. соединениям и могут быть произведены от них путем замещения атомов водорода атомами других элементов или «остатками». Этими остатками или радикалами являются группы атомов, способные при реакциях двойного обмена переходить

капливается в щитовидной железе и обнаруживается в крови лишь в патологич. случаях. При выделении железой гормона в ток крови происходит распад тиреоглобулина, и образующиеся иодированные тиронины (ц и р к у я и р у ю щ а я форма) связываются с белками плазмы. Биосинтез и выделение этих иодосодержащих аминокислот находится под контролем тиреотропного гормона.

Активной формой Т. г. действующих на клеточном уровне без латентного периода, собственного иодированным тироном, являясь, по-видимому, иодосодержащие тироуксусные к-ты (V и VI) — продукты метаболизма тироксина и триидотирона (III и IV).

Основная физиологич. роль Т. г. — стимуляция окислительных процессов в организме, связанная с их влиянием на тканевые окислительные ферменты и процессы ферментативного окислительного фосфорилирования. Их введение в организм повышает основной обмен, снижает содержание холестерина в крови, оказывает сильное действие на сердечную мышцу. У земноводных Т. г. ускоряют метаморфоз.

При недостатке и избытке Т. г. в организме возникают тяжелые заболевания. Т. г. получают из высушенных щитовидных желез животных; известны и синтетические методы получения Т. г.

Лит.: Туракулов Я. Х., Биохимия гормонов щитовидной железы в норме и при тиреоидной патологии, Ташкент, 1962; Берзин Т., Биохимия гормонов, пер. с нем., М., 1964; Щитовидная железа. Сборник, под ред. С. Вернера, пер. с англ., Л., 1963.

ТИРЕОТРОПНЫЙ ГОРМОН (ТТГ, TSH, тиреотропин, тиреотропин, тиреостимулирующий гормон) — один из биологически активных гликопротеидов (см. *Мукопротеиды*), оказывающий стимулирующее действие на развитие и функцию щитовидной железы, поддерживая на определенном уровне образование и расход выделяемого ею тиреоидного гормона — тироксина; открыт в 1922.

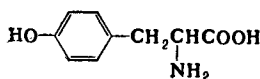
Наиболее активные препараты Т. г. имеют мол. вес порядка 26 000—31 000, их активность до 60 МЕ/мг, изoeлектрич. точка находится в интервале pH 8,0—9,0. Т. г. очень хорошо растворим в воде, водноспиртовых и водноацетоновых смесях, содержащих соли; по свойствам относится к псевдоглобулинам (см. *Глобулины*). Высокоочищенные препараты Т. г. содержат 12—13% азота, 5—6% водорода, 1,2% серы и 42% углерода; в гидролизатах Т. г. идентифицированы манноза, глюкозамин, галактозамин и фруктоза.

При нагревании и при обработке протеолитич. ферментами, цистеином и кетеном Т. г. теряет активность; осаждается из водных р-ров при высаливании, добавлении больших количеств спирта или ацетона, а также солями тяжелых металлов, фосфорномолибденовой и пикриновой к-тами; не осаждается сульфосалициловой к-той. В химически чистом виде Т. г. не выделен; не стоек, по мере очистки его нестойкость увеличивается.

Т. г. получают из измельченной передней доли бычьих гипофизов. Препараты Т. г. применяют при лечении заболеваний щитовидной железы, для диагностики ее недостаточности и др.

Лит.: Алешин Б. В., Механизмы регуляции щитовидной железы, в кн.: Механизм действия гормонов, под ред. В. П. Комиссаренко, Киев, 1959, с. 105; Siegeszkol L. S., J. Biol. Chem., 1945, 160, № 2, 585; Sonnenberg M., Vitamins and Hormones. (Advances Res. Applic.), 1958, 16, 205; Morris C. J. O. R., Proc. Roy. Soc. Med., 1962, 55, № 7, 540; Condliffe P. C., Endocrinology, 1963, 72, № 6, 893. Г. М. Кабатский.

ТИРОЗИН [α -амино- β -(n -оксифенил)-пропионовая кислота] $C_9H_{11}NO_3$, мол. в. 181,20 — кристаллы; существует в виде D-Т., L-Т. и D,L-тирозина. D-Т. — кристаллы; т. пл. 310—314°; $[\alpha]_D^{20} = +8,64^\circ$ (в 21%-ной HCl); образует N-бензоат, т. пл. 165,5°. L-Т. —



кристаллы; т. пл. 290—295° (с разл. при медленном нагревании) и 314—318° (с разл., при быстром нагревании);

$[\alpha]_D^{20} = -10^\circ$ (в 5 н. HCl); $pK_1(NH_3^+)$ 2,20, $pK_2(COOH)$ 9,11, $pK_3(OH)$ 10,07, pI 5,63. L-Т. мало растворим в воде, еще хуже в спирте, нерастворим в эфире; образует производные: пикролонат, т. разл. 260°; метиловый сложный эфир, т. пл. 135—136°; этиловый сложный эфир, т. пл. 108—109°; амид, т. пл. 153—154°; гидразид, т. пл. 195,5°; простой метиловый эфир, т. пл. 264—265°; N-ацетат, т. пл. 146—148°; N-бензоат, т. пл. 165—166°; O,N-диацетат, т. пл. 172°. D,L-Т. — кристаллы; т. пл. 290—295° (с разл., при медленном нагревании), 340° (с разл., при быстром нагревании); мало растворим в воде, нерастворим в спирте и эфире. Образует N-метиловое производное, т. разл. 318° и N-тозилат, т. пл. 224—226°.

При нагревании до 270° Т. декарбоксилируется, образуя тирамин, при щелочном плавлении Т. дает n -оксibenзойную к-ту. Т. легко нитруется и особенно иодируется (в щелочной среде), при этом образуются 3'- и 3',5'-производные; диазосоединения устойчивы. Т. дает многочисленные цветные реакции, в частности *Миллона реакцию*, ксантопротеиновую реакцию и др.

Т. входит в состав почти всех белков, особенно много его в пепсине (8,5%) и инсулине крупного рогатого скота (12,5%). Т. может быть получен синтетически из n -оксibenзальдегида и гипсуровой к-ты через азалтон, а также др. методами получения α -аминокислот. Т. образуется при окислении фенилаланина.

Т. — заменимая аминокислота; в животном организме может образовываться только окислением фенилаланина, причем этот процесс необратим. Из Т. в организме синтезируется ряд важных веществ: тирамин (при декарбоксилировании); 3,4-диоксифенилаланин (при окислении), а из него — адреналин и меланины; диидотирозин (при иодировании), а из него — иодтиронины, среди к-рых — тироксин. При патологич. обмене Т. (при алкаптонурии) он деаминируется в n -оксифенилпириновградную кислоту, к-рая далее через 1,5-диоксифенилуксусную (гомогентизиновую) к-ту распадается на фумаровую и ацетоксусную к-ты. Как и в других оксиаминокислотах, OH-группа Т. может быть связана в белках с фосфорным остатком.

Лит. см. при ст. *Триптофан*. А. Е. Васильев.

ТИРОКСИН — см. *Препараты иода*.

ТИРОТРИЦИН — смесь антибиотиков пептидов, образуемая различными штаммами *Vac. brevis*. В состав Т. входят антибиотики группы тироцидинов и *грамидинов*. Т. активен в отношении многих грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов и нек-рых простейших. Стойкие растворы и эмульсии Т. находят ограниченное применение в качестве наружных средств для лечения местных инфекций. Т. очень токсичен.

Лит.: Шемякин М. Н. [и др.], Химия антибиотиков, т. 2, 3 изд., М., 1961, с. 1071; Welch N., Principles and practice of antibiotic therapy, N. Y., 1954, p. 33. В. К. Антонов.

ТИТАН (Titanium) Ti — химич. элемент IV гр. периодич. системы Менделеева; п. н. 22, ат. в. 47,90; относится к переходным металлам. Природный Т. состоит из смеси пяти стабильных изотопов с массовыми числами: 46 (7,99%), 47 (7,32%), 48 (73,99%), 49 (5,46%), 50 (5,25%). Известны радиоактивные изотопы Т.: Ti^{45} ($T_{1/2} = 3,09$ часа), Ti^{51} ($T_{1/2} = 5,79$ мин.) и др. Сечение захвата тепловых нейтронов атомом Т. $5,6 \pm 0,4$ барн. Конфигурация внешних электронов атома $3d^2 4s^2$. Энергии ионизации (в эв): $Ti^0 \rightarrow Ti^+ \rightarrow Ti^{2+} \rightarrow Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$ соответственно составляют 6,82; 13,57; 27,47; 43,0.

На существование Т., как химич. элемента, было впервые указано в 1795 М. Клапротом; однако полу-

чить достаточно чистый для исследовательских целей металл удалось только в 1925 Ван-Аркелю и де Буру путем разложения тетраоксида Т. на раскаленной вольфрамовой проволоке.

Среди конструктивных металлов Т. по распространенности занимает четвертое место, уступая железу, алюминию и магнию; его содержание в земной коре составляет 0,63 вес. %. В свободном виде Т. в природе не встречается, а почти всегда — в соединениях с кислородом. Природная двуокись TiO_2 кристаллизуется в трех формах: рутит — минерал темно-желтого, буро- или красного цвета, сингония тетрагональная, плотн. 4,2—4,3, твердость по Моосу 6; содержит 97% TiO_2 с примесью Fe, Nb, Ta, Sn, Cr, V, Mo; в природе наблюдается как составная часть изверженных пород (алениты, граниты), встречается в пегматитах и в нек-рых гидротермальных месторождениях; анатаз — минерал буро-коричневого или черного цвета, сингония тетрагональная, плотн. 3,9, твердость 5—6; содержит 99% TiO_2 с примесью Fe, встречается в пегматитах и кристаллич. сланцах;brookit — минерал от красно-бурого до черного цвета, сингония ромбическая, плотн. 3,9—4,0, твердость 5—6; содержит 94—99% TiO_2 с примесью Fe, Sn, Pb, S (см. *Титана окислы*). Промышленное значение для добычи Т. имеют также и перечисленные ниже минералы. Ильменит (титанистый железняк) FeTiO_3 железо-черного или серо-стального цвета, сингония тригональная, плотн. 4,72, твердость 5—6; содержит 31,6% Т. с изоморфной примесью Mg и Mn (существует непрерывный изоморфный ряд FeTiO_3 — MgTiO_3); встречается в основных изверженных породах, часто в ассоциации с магнетитом — это т. н. титаномагнетитовые руды. Перовскит CaTiO_3 — минерал серовато-черного, красновато-бурого, оранжево-желтого или светло-желтого цвета, сингония кубическая, плотн. 3,97—4,04, твердость 5,5—6; содержит 58,9% TiO_2 с изоморфной примесью Nb, Ta, Cl, La (см. *Титанаты*). Лопарит (Na, Ca, Nb, Ti) O_3 — минерал черного или серовато-черного цвета, сингония кубич., плотн. 4,75—4,89, твердость 5,5—6; содержит 39,2—40% TiO_2 и примеси окислов Sr, K, Si; является породообразующим магматич. минералом. Сфен (титанит) $\text{CaTi}(\text{SiO}_4)\text{O}$ — минерал желтого, бурого, зеленого, серого, иногда черного, розового или красного цвета, сингония моноклинная, плотн. 3,29—3,56, твердость 5—6; содержит 40,8% TiO_2 и примеси окислов Ca, Fe, Mg, Mn, Al, Cr, Zr, Nb; встречается в магматич. горных породах и в пегматитах. Значительные месторождения титановых руд имеются в Норвегии, Финляндии, Швеции, Трансваале, СССР (Ильменские горы), в Северной и Южной Америке, Индии и многих др. странах.

Физические и химические свойства. Т. — серебристо-белый металл, напоминающий по цвету никель. Сравнительно с другими металлами обладает малой плотностью, высокой коррозионной стойкостью, пластичностью и прочностью. Т. образует две аллотропич. модификации: α и β . α -Т. существует при темп-рах ниже 882°, имеет гексагональную плотноупакованную решетку с периодами $a=2,9503 \pm 0,0004$ Å, $c=4,8631 \pm 0,0004$ Å, плотн. 4,505 (20°); β -Т., устойчивый при темп-рах выше 882°, имеет кубич. объемноцентрированную решетку с периодом $a=3,283 \pm 0,003$ Å при 20° (получено экстраполированием) и $a=3,3132$ Å при 900±5°; плотн. 4,32 (900°). Ат. радиус Т. 1,46 Å, ионные радиусы $\text{Ti}^{+}+0,94$ Å, $\text{Ti}^{2+}+0,78$ Å, $\text{Ti}^{3+}+0,69$ Å, $\text{Ti}^{4+}+0,64$ Å. Т. пл. $1665 \pm 5^\circ$, т. кип. 3227° . Теплота плавления 5 ккал/моль; теплота испарения $112,55 \pm 0,55$ ккал/моль (1650—1810°K). Давление паров Т. в зависимости от темп-ры выражается уравнением:

$$\log p_{\text{атм.}} = 7,782 - \frac{24275}{T} - 0,00023 T \quad (1500-1800^\circ\text{K}).$$

Атомная теплоемкость (ккал/г-атом·град): 1,278 (—219,7°); 5,880 (0°); 6,507 (200°); 8,034 (т. кип.); 8,667 (4000°K); 9,708 (5000°K); в зависимости от темп-ры выражается уравнением $C_p = 4,1964 + 0,018208T - 0,39114 \cdot 10^{-4}T^2 + 0,29223 \cdot 10^{-7}T^3$ (200—800°). Термич. коэфф. линейного расширения $(8,35 \pm 0,15) \cdot 10^{-6}$ при 15°. Теплопроводность (кал/см·град·сек): 0,0369 (50°); 0,0364 (100°); 0,0346 (300°); 0,0329 (500°); 0,0309 (700°). Уд. электросопротивление 42,1 мком·см (20°); термич. коэфф. электросопротивления 0,0035 (20°). Т. обладает сверхпроводимостью ниже $0,38 \pm 0,01^\circ$ К. Т. парамагнитен, уд. магнитная восприимчивость $3,2 \pm 0,4 \cdot 10^{-6}$ при 20°. Т. высокой степени чистоты ковок при обычной темп-ре. Модуль упругости $(11,2 \pm 0,4) \cdot 10^3$ кг/мм², предел прочности 25,6 кг/мм², относительное удлинение 72%, твердость по Бринеллю менее 100 кг/мм². Для технич. Т. марок ВТ1-00 и ВТ1-0 предел прочности 30—55 кг/мм², относительное удлинение не ниже 25%, твердость по Бринеллю 100—150 кг/мм².

В соединениях Т. 4-валентен, реже 3- и 2-валентен. Имеются сообщения о существовании в системе Ti—S сульфида одновалентного Т. Ti_2S . При обычной температуре и вплоть до 500—550° Т. коррозионно устойчив и не изменяется на воздухе, что объясняется наличием на его поверхности тонкой, но очень прочной и плотной окисной пленки, хорошо предохраняющей металл от внешних воздействий.

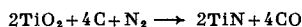
При темп-ре красного каления Т. горит в токе кислорода с образованием TiO_2 (см. *Титана окислы*). В атмосферном воздухе самовозгорание Т. возможно лишь в очень тонких сечениях и при значительном локальном нагреве (что имеет место при обработке тупым резцом с малой подачей). С повышением темп-ры химич. активность Т. возрастает, равно как и при удалении окисной пленки и активировании поверхности Т. путем вакуумного отжига (так, напр., в последнем случае Т. может поглощать водород даже при комнатной темп-ре).

Кислород, азот, водород и углерод образуют с Т. твердые р-ры типа внедрения, что сильно снижает пластичность Т., а при достаточно высоком содержании превращает его в хрупкий материал, непригодный для практич. использования. Поэтому все высокотемпературные процессы в технологии Т. должны осуществляться в атмосфере нейтрального газа или в вакууме, чтобы обеспечить достаточно низкое содержание вышеуказанных примесей. В жидком состоянии Т. реагирует практически со всеми окисными огнеупорами и с углеродом, поэтому плавка его возможна лишь в медных водоохлаждаемых тиглях-кристаллизаторах и в печах гарниссажного типа.

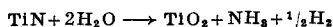
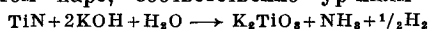
Т. коррозионностоек во многих агрессивных средах, в частности в морской воде и морской атмосфере. Устойчив к действию азотной к-ты всех концентраций, за исключением красной дымящейся, к-рая вызывает коррозионное растрескивание, иногда сопровождающееся взрывом. С HCl взаимодействует в зависимости от темп-ры и концентрации к-ты: с 20%-ной HCl при 35°, с 10%-ной при 70° и с 2%-ной при 100°. Относительно стоек в разб. H_2SO_4 . Плавиковая к-та, независимо от концентрации, реагирует с Т. при комнатной темп-ре. Т. растворяется в горячей конц. H_3PO_4 , в горячих конц. органич. к-тах: щавелевой, муравьиной, трихлор- и трифторуксусной. Т. устойчив к действию кипящих уксусной, молочной, лимонной и стеариновой к-т, а также четыреххлористого углерода, трихлорэтилена, формальдегида, хлороформа. При комнатной темп-ре на Т. не действуют разб. р-ры щелочей, влажный хлор, хлорная вода, р-ры хлористых солей всех концентраций, что позволяет использовать Т. в химич. машиностроении.

Т. взаимодействует с фтором при 150°, с хлором — при 300°, с бромом — при 360°, с йодом — при 550°, образуя соответствующие галогениды (см. *Титана галогениды*). При комнатной темп-ре один грамм порошкообразного Т. поглощает 407 см³ водорода. Адсорбция водорода Т. происходит обратимо, при 300° скорость поглощения приближается к максимальной. Водород является вредной примесью, вызывая хрупкое разрушение Т., особенно в сварных швах, и поэтому его содержание в Т. ограничивают пределом 0,015%, а в более ответственных случаях — 0,005—0,010%. Путем вакуумного отжига при 800—1000° можно почти полностью удалить водород из Т. В системе Ti—H₂ в области, богатой водородом, предполагается существование фазы переменного состава, промежуточной между TiH и TiH₂; эвтектике соответствует 38 ат. % водорода и 320°. Стехиометрич. гидрид TiH₂ получен восстановлением TiO₂ гидридом кальция; это — серый порошок, устойчивый на воздухе при обычной темп-ре, обладает кубич. границентрированной решеткой, $a=4,445$ Å, плотн. 3,72; используется для получения силицидов, нитридов и боридов Т., в качестве катализатора в реакциях гидрирования органич. соединений, а также для получения очень чистого водорода.

С азотом Т. взаимодействует при нагревании выше 700° с образованием твердого поверхностного слоя нитрида TiN. В нек-рых случаях свойство Т. образовывать твердые слои с кислородом и азотом используют для повышения сопротивления износу нек-рых изделий из Т., работающих на трение. В виде порошка и тонкой стружки Т. может гореть в атмосфере азота. Область гомогенности нитрида Т. лежит в пределах 37,5—50 ат. % азота. Загрязненный нитрид Т. образуется при восстановлении соединений Т. при высокой темп-ре в атмосфере азота. Чистый нитрид Т. получен восстановлением окисла Т. углем в атмосфере азота при 1250°:



Продукт весьма высокой степени чистоты получают по методу Ван-Аркеля и де Бура, ведя термич. разложение тетраоксида в атмосфере азота. TiN — бронзово-окрашенный порошок с кубич. границентрированной решеткой, $a=4,243$ Å; плотн. 5,43; стандартная теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -73$ ккал/моль; т. пл. 3200°, твердость по Моосу 8—9. Нитрид Т. — лучший проводник электричества, чем Т., его уд. электросопротивление 25 мком·см (20°); обладает сверхпроводимостью при 1,2—1,6°K. Химически весьма стоек, нерастворим в горячих конц. HCl, HNO₃, H₂SO₄, растворим в кипящей царской водке, в HF в присутствии окислителей; разлагается под действием кипящего р-ра КОН и в перегретом паре, соответственно ур-ням реакций



Нитрид Т. применяют при изготовлении твердых инструментальных сплавов; он служит вместо алмазной пыли для шлифовки драгоценных камней.

При быстром нагревании св. 1800° смеси порошкообразных Т. и углерода в ампуле из бериллия образуются карбиды TiC; он может быть получен также восстановлением TiO₂ углем при 1800° в трубке из вольфрама в атмосфере водорода. Процесс ускоряется добавками различных хлорсодержащих соединений — HCl, CCl₄, CHCl₃. Карбид TiC — светло-серый металлич. порошок, кристаллизующийся в кубич. границентрированной решетке типа NaCl, $a=4,32$ Å; плотн. 4,92; $\Delta H_{298}^\circ = -43,9$ ккал/моль; т. пл. 3140°, т. кип. 4300°, модуль упругости 32 200 кг/мм², микротвердость 2850—3000 кг/мм². Теплопроводность 0,041 кал/см·сек·град, молярная теплоемкость (кал/моль·град): 0,312 (55,1°K); 4,750 (176,2°K); 6,380 (226,3°K); 8,04

(298,16°K), уд. электросопротивление (в мком·см): 193 (20°); 239 (—60°); 294 (—190°); сверхпроводник при 1,15°K. Карбид Т. устойчив на воздухе до 800°, в токе кислорода разлагается при 1150°, устойчив к действию соляной и серной к-т, растворяется смесью HNO₃ и HF, разлагается расплавленными щелочами. Применяется для изготовления углей дугowych ламп, в качестве шлифовального материала, а также для про-из-ва особо твердых сплавов, обеспечивающих более высокую производительность и долговечность инструмента, чем специальные стали.

Из силицидов Т. получены TiSi₂, Ti₅Si₃ и TiSi. При 1200° смесь TiH₂ и кремния образует б-си-ли-ци-д TiSi₂ — ромбич. кристаллы серого цвета, $a=8,24$ Å, $b=4,77$ Å, $c=8,52$ Å, плотн. 4,13; т. пл. 1540°; $\Delta H_{298}^\circ = -42,9$ ккал/моль; микротвердость 890 кг/мм²; уд. электросопротивление 16,9 мком·см. Бисилицид Т. медленно окисляется на воздухе при 700—800°, из минеральных к-т взаимодействует лишь с HF. Восстановлением окисла Т. силицидом Са при 1200—1700° образуется Ti₅Si₃ — серые гексагональные кристаллы, $a=7,465$ Å, $c=5,162$ Å; плотн. 4,32, т. пл. 2120°; $\Delta H_{298}^\circ = -147,0$ ккал/моль; микротвердость 990 кг/мм²; уд. электросопротивление 55 мком·см. Известен TiSi ромбич. структуры; плотн. 4,21; т. пл. 1920°; $\Delta H_{298}^\circ = -39,2$ ккал/моль, микротвердость 1040 кг/мм², уд. электросопротивление 63 мком·см.

Силициды Т. применяют в технике высоких темп-р.

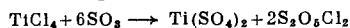
Бориды Т. TiB, Ti₂B₃ и TiB₂ получают спеканием смесей порошков металла и бора в атмосфере аргона при 2000° и электролизом расплавленных окислов бора, Т., магния и MgF₂ при 1000°; TiB, Ti₂B₃, неустойчивы при обычной темп-ре. TiB₂ кристаллизуется в гексагональной системе, $a=3,03$ Å, $c=3,22$ Å; плотн. 4,52; т. пл. 2920°; микротвердость 3400 кг/мм²; уд. электросопротивление 28,4 мком·см; сверхпроводник при 1,26°K. Не растворяется в HCl, взаимодействует с H₂SO₄, легко растворим в смесях HNO₃ + H₂O₂ и HNO₃ + H₂SO₄. Бориды Т. или их сплавы благодаря их тугоплавкости и большому сечению захвата нейтронов могут применяться в качестве замедлителей в ядерных энергетич. установках.

В системе Ti—S образуется ряд фаз переменного состава, отвечающих сульфидам Т.: TiS₂, TiS₃, Ti₂S₃, TiS, Ti₂S. Наиболее богатый серой TiS₃ образуется нагреванием в течение двух недель при 600° смеси серы и Т. (4 : 1) в вакуумированной бомбе. Трисульфид TiS₃ — черные кристаллы моноклинной структуры, $a=4,98$ Å, $b=3,37$ Å, $c=17,6$ Å, $\angle\beta=97,5^\circ$; плотн. 3,22, $\Delta H_{298}^\circ = -76$ ккал/моль. Трисульфид Т. является полупроводником, его уд. электросопротивление 6 ом·см. Низшие сульфиды Т. образуются либо пиролизом, либо восстановлением высших при высоких темп-рах. Селениды TiSe и TiSe₂ образуются при нагревании смеси Ti и Se до 600—1000° в запаянной ампуле; теллуриды TiTe и TiTe₂ — аналогичным образом при 800°.

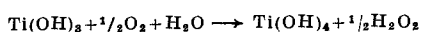
Подавляющее большинство соединений Т. окрашено в разнообразные цвета. Ион Ti⁴⁺ легко образует анионы (ацидо-ионы): [TiO₃]²⁻, [TiF₆]²⁻, [TiCl₆]²⁻, [Ti(SO₄)₃]²⁻, [O₂=Ti(SO₄)₂]²⁻. Растворимые соли Ti⁴⁺ проявляют сильную тенденцию к гидролитич. расщеплению; в водных р-рах солей они гидролизуются с образованием гидрата двуокиси Т., к-рый проявляет амфотерные свойства, причем и основные и кислотные его свойства выражены весьма слабо. В виду чрезвычайной слабости кислотных свойств гидрата TiO₂ отвечающие ему соли с металлами — титанаты — могут быть получены (за редким исключением) только сплавлением TiO₂ с окислами металлов или щелочами. При частичном

гидролизе солей Ti^{4+} образуются соединения типа $TiOx_2$, содержащие радикал титанил $[TiO]^{2-}$. При действии конц. кипящей серной к-ты на TiO_2 выпадает титанилсульфат $TiOS$ — белые гигроскопичные кристаллы; растворяется в холодной воде с гидролизом, горячей водой разлагается на исходные вещества. Титанилсульфат легко образует комплексы типа $Me_2[TiO(SO_3)_2]$.

Нейтральный сульфат $Ti(IV)$ получается и сохраняется с большим трудом; по уравнению



получен белый, очень гигроскопичный порошок, на воздухе быстро переходящий в основной сульфат или титанилсульфат; известны его гидраты с 9,4 и 3 молекулами воды. При восстановлении растворимых соединений $Ti(IV)$ цинком, кислотой или электролитич. путем образуется фиолетовоокрашенный ион Ti^{3+} , легко превращающийся в Ti^{4+} , т. е. сильный восстановитель. Соединения Ti^{3+} в щелочном р-ре в присутствии атмосферного кислорода превращают воду в H_2O_2 :



При электролитич. восстановлении сернокислого р-ра титанилсульфата получается черно-фиолетовый р-р, к-рый светлеет по мере превращения $Ti(IV)$ в $Ti(III)$. Из р-ра может быть выделен мелкокристаллич. растворимый в воде фиолетовый порошок $3Ti_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 25H_2O$; соль устойчива на воздухе, при нагревании теряет воду, затем серную к-ту и выше 800° — SO_2 , превращаясь в TiO_2 . При кипячении этой соли с разб. серной к-той образуется нейтральный сульфат $Ti(III)$ — $Ti_2(SO_4)_3$, зеленый кристаллич. порошок, нерастворимый в воде. Соединения 2-валентного Т. получают при энергичном восстановлении соединений Т. высшей валентности, они неустойчивы в водных р-рах.

Соединения $Ti(IV)$ в нейтральной или кислой среде под действием H_2O_2 окрашиваются в интенсивный оранжево-красный цвет; из достаточно конц. перекисных р-ров действием водного р-ра аммиака осаждаются в виде желто-коричневого осадка пероксотиановая к-та $TiO_3 \cdot 2H_2O$ или $(OH)_3 Ti(OOH)$, содержащая группу —O—O—. При нагревании пероксотиановая к-та теряет воду и кислород; в щелочах в присутствии избытка H_2O_2 растворяется с образованием пероксотианатов (см. *Титанаты*).

Важное значение в химии металлорганич. соединений имеют *титанорганические соединения*.

Аналитическое определение Т. принадлежит к аналитич. группе элементов, осаждаемых сульфидом аммония в виде гидроксидов. Титансодержащие анализируемые материалы переводят в р-р сплавлением с $K_2S_2O_7$, со смесью Na_2CO_3 и $NaOH$, с NaF , действием H_2F_2 или конц. H_2SO_4 при добавлении H_2F_2 . Весовой формой для Т. является двуокись, к-рую получают прокаливанием гидроокиси или купфероната. Для отделения Т. от Al, Co, Ni, Nb, Ta и др. элементов Т. осаждают купфероном из кислых р-ров. Комплексонометрически Т. определяют после его перевода в перекисное состояние, добавляя избыток комплексона III и оттитровывая последний р-ром соли меди в слабосильной среде. Меньшее значение имеют титриметрич. редоксметоды, основанные на реакциях восстановления $Ti(IV)$ в $Ti(III)$ и окисления $Ti(III)$ до $Ti(IV)$. Для обнаружения и фотометрич. определения $Ti(IV)$ применяют H_2O_2 , тирон, хромотроповую или 5,7-дихлорхромотроповую к-ту, диантипирилметан и др. Последние два реагента обладают наибольшей чувствительностью и селективностью и широко применяются для фотометрич. определения Т. в разнообразных сплавах и др. материалах.

Получение. Магнийтермический метод, являющийся в настоящее время основным

методом промышленного произ-ва Т., заключается в восстановлении четыреххлористого Т. расплавленным магнием в атмосфере аргона: $TiCl_4 + 2Mg \rightarrow Ti + 2MgCl_2$. Четыреххлористый Т. легко получить в больших количествах путем горячего хлорирования титановых шлаков или руды в присутствии углерода и затем очистить от примесей путем фракционной перегонки и фильтрования через поглотители. Произ-во восстановителя — металлич. магния — налажено в больших масштабах и легко может быть увеличено без риска перепроизводства, т. к. он имеет самостоятельное значение в технике. Побочный продукт — хлористый магний — является исходным сырьем для получения магния и хлора, что создает возможность организации замкнутого цикла произ-ва. Восстановление ведется в герметичных стальных реакторах, помещенных в шахтные электропечи. Получаемая смесь губчатого Т. с хлористым магнием и магнием подвергается вакуумной дистилляции, Mg и $MgCl_2$ осаждаются в конденсаторе, а губчатый Т. остается в реакторе. Нек-рым недостатком метода является стадийность процесса, т. к. из-за технич. трудностей пока не удалось наладить непрерывный процесс, подобный доменному произ-ву чугуна или электролитическому получению алюминия.

На триетермический метод применяется в производственных масштабах в Англии и частично в США, конкурируя с магнийтермич. и отличаясь от него тем, что в качестве восстановителя применяется металлич. натрий. Преимуществом данного метода является более легкая возможность организации непрерывного цикла произ-ва, а недостатком — необходимость организации крупного произ-ва металлич. натрия.

Гидриднокальциевый метод применяют в ограниченных масштабах в США и СССР для получения очень мелкого порошка металлич. Т. для специальных целей (в основном для электровакуумной техники в качестве геттера); он заключается в восстановлении очищенной окиси Т. гидридом кальция путем нагревания порошкообразной смеси реагентов в стальных вакуумных ретортах.

Электролитический метод, применяющийся в промышленных масштабах США, имеет большие перспективы для рафинирования загрязненных отходов Т., что не менее важно, чем любой метод получения Т. из руд. Электролиз с растворимым анодом позволяет получать из загрязненных кислородом и др. вредными примесями отходов при сравнительно небольших затратах металл высокого качества.

Иодидный метод применяют для получения небольших количеств Т. очень высокой степени чистоты, идущего в основном для исследовательских целей; он заключается в термич. диссоциации летучих иодидов Т. на раскаленной вольфрамовой проволоке. Выделяющийся иод, концентрируя в более холодную часть аппарата, вновь реагирует с загряззой неочищенного Т. и в виде иодида возвращается в горячую часть аппарата. Процесс ведется до получения максимально допустимой для нагрева толщины прутка, обычно не свыше 15—20 мм.

Применение. Роль Т. как конструкционного материала стремительно возрастает, его мировое производство в ближайшие 2—3 года должно значительно возрасти. Основная часть Т. расходуется на приготовление титановых сплавов повышенной прочности для нужд авиационной и ракетной техники и морского судостроения (см. *Титановые сплавы*). Т. является важной легирующей добавкой в ряде сплавов на никелевой и железной основе. Большое применение находит Т. в химич. машиностроении; в гидрометаллургии никеля и кобальта применяется аппаратура из Т., устойчивая против р-ров сульфатов и хлоридов, вызывающих ин-

тенсивную коррозию нержавеющей стали. Благодаря способности Т. поглощать атмосферные газы, он используется в радиоэлектронике в качестве геттера. В пищевой и винодельческой промышленности используется коррозионная стойкость Т. против действия органич. к-т. Перспективным является применение Т. в производстве красителей, в бумажной и других отраслях промышленности, что позволит во многих случаях интенсифицировать технологич. процессы путем увеличения темп-ры, давления и концентрации реагентов.

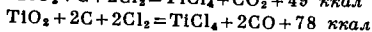
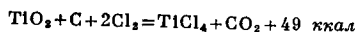
Лит.: Маквиллан А. Д., Маквиллан М. К., Титан, пер. с англ., М., 1958; Титан и его сплавы, под ред. Л. С. Мороза [и др.], т. 1, Л., 1960; Еременко В. Н., Титан и его сплавы, 2 изд., Киев, 1960; Глазунов С. Г., в кн.: Справочник по машиностроительным материалам, т. 2, М., 1959; P a s c a l, t. 9, P., 1963, p. 1—210; Ретун Н., Treatise on inorganic chemistry, v. 2, Amst., 1956, p. 44—63.

С. Г. Глазунов.

ТИТАНА ГАЛОГЕНИДЫ — соединения титана с галогенами, в которых Тi 2-, 3- и 4-валентен. Высшие галогениды более устойчивы, лучше изучены и имеют более широкое применение, чем низшие. В порядке убывания практич. значимости Т. г. можно расположить в следующий ряд: хлориды, иодиды, бромиды, фториды.

Тетрахлорид титана (четырёххлористый титан) $TiCl_4$ — весьма легкоподвижная жидкость с резким запахом, плотн. 1,727 (20°); т. пл. — 23°; т. кип. 136°. Теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -191,4$ ккал/моль. Температурная зависимость упругости пара $TiCl_4$ в интервале темп-р 20—135° определяется уравнением $\lg P = 7,64433 - 1947,6 T^{-1}$. $TiCl_4$ при кипении и его пары при их дальнейшем перегреве не диссоциируют; лишь при 2000° отмечается их незначительная диссоциация. В воде $TiCl_4$ гидролизует с образованием оксихлорида $TiOCl_2$ или гидроокиси (метатитановой к-ты): $TiCl_4 + 3H_2O = H_2TiO_3 + 4HCl$. Реакцией гидролиза обусловлено сильное дымообразование при контактировании паров $TiCl_4$ с влажным воздухом. $TiCl_4$ способен реагировать с аммиаком, с трех- и пятихлористым фосфором, с хлорокисью фосфора, образуя соответствующие продукты присоединения: $TiCl_4 \cdot 6NH_3$; $TiCl_4 \cdot 8NH_3$; $TiCl_4 \cdot PCl_3$; $TiCl_4 \cdot PCl_5$; $TiCl_4 \cdot POCl_3$. Растворяясь в конц. соляной к-те, $TiCl_4$ образует комплексную хлортитановую к-ту H_2TiCl_6 , при добавлении к к-рой хлористого аммония образуется осадок соли хлортитаната аммония $(NH_4)_2TiCl_6$.

Четырёххлористый титан получается в крупных промышленных масштабах и служит исходным соединением для произ-ва как металлич. титана (восстановлением магнием и натрием), так и его диоксида. $TiCl_4$ производится методом хлорирования разных видов титансодержащего сырья — рутиловых и ильменитов концентратов, титановых шламов, а также продуктов их карбидизации. Возможно хлорирование в «неподвижном» слое, в расплаве, в «кипящем» слое. По 1-му из этих вариантов хлорируют обычно брикетированную смесь тонкоизмельченных титанового шлака или рутила с углем в шахтной электропечи при темп-ре порядка 800°:



Наряду с Ti в парогазовую смесь переходят хлориды примесей (Al, Fe, V, Si и др.). После их частичного отделения в т. наз. конденсационной системе получают технич. $TiCl_4$, а после очистки последнего и ректификации — чистый продукт.

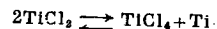
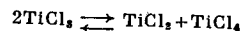
Низшие хлориды титана — малоустойчивые соединения — вплоть до недавнего времени были сравнительно слабо изучены и не имели существенного практич. значения. Однако выявилась возможность их использования в металлургии и химич. промышленности (как катализаторы при полимеризации орга-

нич. соединений), а также при электролитич. получении и рафинировании Ti. Известны и изучены $TiCl_3$ и $TiCl_2$. Имеются указания на существование при определенных условиях хлорида Ti^+ (выделить $TiCl$ в чистом виде пока не удалось).

$TiCl_3$ — порошок фиолетового цвета, плотн. 2,65; т. пл. 730°, т. кип. 750°; $\Delta H_{298}^\circ = -170,7$ ккал/моль.

$TiCl_2$ — порошок черного цвета; плотн. 3,13; т. пл. 1025—1035°, т. кип. ~1500°; $\Delta H_{298}^\circ = -120,6$ ккал/моль.

На воздухе низшие хлориды легко окисляются, изменяя свой цвет; они гигроскопичны, причем $TiCl_2$ взаимодействует с водой с изменением валентности, выделяя водород и образуя p-p Ti (III). При нагревании низших хлоридов титана они диспропорционируют:



$TiCl_3$ и $TiCl_2$ взаимно нерастворимы и не растворяются в $TiCl_4$; растворимы в расплавленных хлоридах щелочных и щелочноземельных металлов. Низшие хлориды могут быть получены восстановлением $TiCl_4$ при 700—1000° водородом, цинком, алюминием и (чтобы избежать загрязнения хлоридом металла-восстановителя) титаном. Когда для практич. использования не требуются индивидуальные $TiCl_3$ или $TiCl_2$, целесообразнее и удобнее их получать непосредственно в расплаве солей, т. к. при этом уменьшаются опасность их окисления и гидролиза, а также упрощаются хранение и транспортировка. Так, промышленно освоен способ натриетермич. восстановления $TiCl_4$ в расплавленном NaCl. Смесь $TiCl_3$ и $TiCl_2$ в хлористом натрии может быть применена, напр., как белильный состав в текстильной промышленности или протрава в красильном произ-ве, а солевая смесь с 50—70%-ным содержанием $TiCl_3$ в качестве катализатора при полимеризации.

Условия получения и свойства иодидов титана изучались в связи с разработкой т. наз. иодидного метода получения Ti высокой чистоты (см. Титан). Тетраиодид титана TiI_4 — красно-бурые кристаллы с металлич. блеском; плотн. 4,27—4,40, т. пл. 150—156°, т. кип. 377°; $\Delta H_{298}^\circ = -92,2$ ккал/моль. В воде гидролизует: $TiI_4 + 4H_2O = 4HI + Ti(OH)_4$. Может быть получен взаимодействием губчатого или порошкообразного титана с иодом (при 170—200°) или диспропорционированием низших иодидов титана. Так, нагреванием твердого TiI_3 в вакууме до 350° получают TiI_4 и TiI_2 , а нагреванием в вакууме TiI_2 до 480° — TiI_4 и Ti. Из низших иодидов титана получены и изучены TiI_3 и TiI_2 . Имеются указания на возможность существования TiI . Триниодид TiI_3 — твердое вещество темно-фиолетового цвета; т. пл. ок. 1030°; разлагается ниже точки кипения; $\Delta H_{298}^\circ = -80$ ккал/моль. TiI_2 — твердое вещество темно-коричневого цвета; т. пл. (под давлением) 850—1050°, $\Delta H_{298}^\circ = -63,5$ ккал/моль. Получают низшие иодиды взаимодействием Ti с I_2 , диссоциацией TiI_4 , а также взаимодействием последнего с титаном или с одним из низших иодидов титана. Так, TiI_3 может быть получен взаимодействием Ti и TiI_4 при 340° или TiI_4 и TiI_2 при темп-ре до 300°; TiI_3 можно получить взаимодействием Ti и TiI_4 при 400—500°, а также взаимодействием Ti с иодом при 400°.

Тетрабромид $TiBr_4$ — кристаллич. вещество желтого цвета; плотн. 3,24; т. пл. 38°, т. кип. 232°, $\Delta H_{298}^\circ = -148,1$ ккал/моль. Весьма гигроскопичен, разлагается водой с образованием основных солей; конечный продукт гидролиза — $Ti(OH)_4$. Растворяется в CCl_4 и $SiCl_4$, а также в жидком броме и некоторых органич. веществах (в этиловом спирте, эфире).

Тетрабромиду отвечает комплексная титанобромистоводородная к-та H_2TiBr_6 , неизвестная в свободном состоянии, но образующая соли, напр. $(\text{NH}_4)_2\text{TiBr}_6$. Получают TiBr_4 при нагревании карбида титана или смеси $\text{TiO}_2 + \text{C}$ в токе паров брома, а также при взаимодействии при повышенных темп-рах Ti и брома. Низшие бромиды TiBr_3 и TiBr_2 — неустойчивые, легко окисляющиеся и гидролизующиеся вещества, получаются при восстановлении TiBr_4 ; ΔH_{298}° соответственно TiBr_3 и TiBr_2 составляют —130,6 и —97,3 ккал/моль. Темп-ра плавления этих веществ (под давлением) — ок. 750 и 950° соответственно.

Тетрафторид TiF_4 — твердое вещество белого цвета, плотн. 2,8; при 284° кипит не плавясь; плавится при более высокой темп-ре (427°) под давлением; $\Delta H_{298}^\circ = -392,5$ ккал/моль. TiF_4 весьма гигроскопичен и в воде подвергается гидролизу. Щелочные металлы и магний реагируют с TiF_4 с выделением металлич. титана. Получают TiF_4 при действии фтора на титан, карбид титана или смесь $\text{TiO}_2 + \text{C}$. С плавиковой к-той TiF_4 образует комплексную фторотитановую к-ту H_2TiF_6 . Соли ее — фторотитанаты K_2TiF_6 , Na_2TiF_6 — весьма устойчивы и, в отличие от фторидов, не имеющих существенного самостоятельного значения, применяются в технологич. практике. Известны низшие фториды титана — TiF_3 и TiF_2 , получаемые восстановлением соответствующих соединений Ti^{4+} ; $\Delta H_{298}^\circ = -335,2$ ккал/моль и —198 ккал/моль соответственно.

Лит.: Лучинский Г. П., Четыреххлористый титан, М.—Л., 1939; его же, Химия титана, М.—Л., 1941; Липкес Я. М., Титан и его применение в технике, М., 1945; Гоппиенко В. Г., Гоппиенко Г. Н., Низшие хлориды титана, их свойства, получение и применение, Цветная металлургия, 1964, № 4, 26—29; Меерсон Г. А., Зеликман А. Н., Металлургия редких металлов, М., 1955.

Я. М. Липкес.

ТИТАНА ОКИСЛЫ — соединения титана с кислородом, в к-рых валентность Ti изменяется от 2 до 4 — TiO , Ti_2O_3 , TiO_2 . Существуют также окислы промежуточного состава, в к-рых атомы Ti обладают различной валентностью, напр. Ti_3O_5 , или $\text{TiO}_2 \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$. В последнее время обнаружены также Ti_4O_7 , Ti_5O_9 , Ti_6O_{11} , Ti_7O_{13} , Ti_8O_{15} , Ti_9O_{17} и $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$. Двуокись TiO_2 амфотерна, а окислы низших валентностей Ti обладают основным характером. Низшие Т. о. изучены относительно слабо; они малоустойчивы и легко окисляются, переходя в TiO_2 , имеющую наибольшее практич. значение.

Титана закись TiO — порошок медно-золотистого цвета с металлич. блеском; кристаллич. структура кубич. гранецентрированная, $a = 4,24$ Å; плотн. 4,93; т. пл. 1750—2020°. Стандартная теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -124$ ккал/моль. Исследование системы титан — кислород показало, что гомогенность кристаллич. решеток TiO сохраняется в области составов от $\text{TiO}_{0,89}$ до $\text{TiO}_{1,33}$. Закись обладает электропроводностью, свойственной металлам, и образует непрерывные ряды твердых р-ров с карбидом и нитридом титана. TiO взаимодействует с минеральными к-тами (соляной, серной), образуя фиолетовые р-ры солей Ti (III) и выделяя водород. TiO получается при нагревании до 1500—1600° в вакууме смеси стехиометрич. количеств порошкообразного Ti и TiO_2 . Гидрат закиси титана $\text{Ti}(\text{OH})_2$ образуется в виде вещества черного цвета при действии щелочей на р-ры солей 2-валентного титана. Соединение неустойчиво и легко окисляется, образуя во влажном воздухе $\text{Ti}(\text{OH})_3$ фиолетового цвета, переходящий затем в $\text{Ti}(\text{OH})_4$ белого цвета.

Титана полоторная окись Ti_2O_3 — темно-фиолетовые кристаллы; тригональная структура типа корунда, $a = 5,14$ Å, $c = 13,61$ Å; плотн. 4,6;

т. пл. 1900—2130°. Стандартная теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -363$ ккал/моль. Ti_2O_3 получается при нагревании TiO_2 в вакууме со стехиометрич. количеством порошкообразного Ti , а также восстановлением TiO_2 водородом (ок. 1200°) или углеродом (1400°). При растворении Ti_2O_3 в минеральных к-тах (соляной, серной) образуются р-ры солей Ti (III); при действии на последние щелочей выпадает неустойчивая гидроокись $\text{Ti}(\text{OH})_3$, переходящая во влажном воздухе в $\text{Ti}(\text{OH})_4$.

Титана двуокись TiO_2 — белый порошок, при нагревании приобретающий лимонно-желтый оттенок, к-рый исчезает при охлаждении. TiO_2 полиморфна и в природе встречается в трех кристаллич. формах: рутил (решетка тетрагональная, $a = 4,58$ Å, $c = 2,95$ Å); анатаз (тетрагональная, $a = 3,78$ Å, $c = 9,49$ Å); брукит (орторомбическая, $a = 9,16$ Å, $b = 5,43$ Å, $c = 5,13$ Å). Брукит неустойчив и практич. использования не имеет. При произ-ве TiO_2 обычно получают продукт анатазной или рутильной структуры. Наиболее устойчива двуокись рутильной структуры, в к-рую другие модификации переходят при нагревании. Темп-рный интервал перехода анатазной модификации в рутильную 800—850°, скорость этого превращения зависит от способа получения продукта и содержания в нем примесей. Вопрос структурного изменения TiO_2 при нагреве имеет (как показано ниже) исключительно важное значение для ее использования. Плотн. TiO_2 4,18—4,25 (в зависимости от темп-ры прокаливания); т. пл. 1850°, т. кип. ок. 3000°; $\Delta H_{298}^\circ = -225$ ккал/моль.

Химически TiO_2 инертна и устойчива к воздействию органич. и разб. минеральных к-т, H_2S , SO_2 ; в р-рах щелочей растворима незначительно. В растворенное состояние может быть переведена длительным нагреванием с конц. H_2SO_4 (причем с увеличением темп-ры прокаливания TiO_2 скорость ее растворения снижается), взаимодействием с H_2F_2 или сплавлением с KHSO_4 . При нагревании TiO_2 в токе сухого водорода она может быть восстановлена до Ti_2O_3 , а в соответствующих условиях энергичными восстановителями (напр., Ca) — до металла.

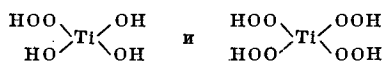
Самый распространенный до недавнего времени способ получения — сернокислотный, к-рый сводится к трем основным приемам; вскрытию сырья (ильменита) серной к-той с получением р-ров сульфатов железа и нормального сульфата $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ или сульфата титанила $(\text{TiO})\text{SO}_4$ (соотношение последних определяется кислотностью и др. условиями проведения процесса); к очистке сернокислых р-ров Ti от Fe ; гидролизу этих р-ров с получением гидратов двуокиси титана и прокаливанию гидратов с переводом их в TiO_2 . Способ применим к ильменитовым концентратам, а также к получаемым при их восстановительной электродуговой плавке титановым шлакам. Недостатки сернокислотного способа — сложная периодич. и многостадийная схема, высокий расход серной к-ты, большие отходы разб. гидролизной к-ты и побочного продукта (железного купороса), не находящих сбыта, а также неприменимость для переработки нек-рых (рутилизированных лейкоксеносодержащих) титановых руд. Поэтому в последнее время большое внимание уделяют организации произ-ва по способу, основанному на вскрытии титансодержащего сырья хлорированием (в т. ч. и видов сырья, не разлагаемых сернокислотным методом), с переработкой получающегося при этом тетрахлорида титана на его двуокись.

Из способов переработки TiCl_4 преимущество имеет «сжигание» — взаимодействие TiCl_4 при 1000—1200° с кислородом или воздухом, обогащенным кислородом: $\text{TiCl}_4 + \text{O}_2 = \text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2$. Метод «сжигания» позволяет создать непрерывный высокопроизводительный процесс получения TiO_2 по замкнутому циклу с возвратом

получаемого хлора на хлорирование исходного сырья. TiO_2 применяется в произ-ве пластмасс, искусственного волокна, в бумажной, резиновой, кожевенной, текстильной, металлургич. и нек-рых др. отраслях пром-сти. Особенно широко используется она в лакокрасочной пром-сти (ок. 50—60% всей производимой TiO_2), что обусловлено превосходством ее по укрывистости, интенсивности (разбеливающей способности), белизне и проч. по сравнению с цинковыми, свинцовыми и др. белыми пигментами, а также ее неядовитостью, химич. инертностью и высокой устойчивостью к воздействию атмосферы, химич. и фотохимич. агентов. Основным преимуществом рутильной модификации перед анатазной в пигментах является более низкая фотохимич. активность, что обуславливает ее более высокую атмосфероустойчивость. Кроме того, она превосходит анатазную TiO_2 по укрывистости и разбеливающей способности.

Гидраты двуокиси титана (титановые кислоты) в зависимости от условий их получения могут содержать различные количества воды и обладать различием во внешнем виде и свойствах. Водные р-ры солей $Ti(IV)$ при нагревании легко гидролизуются с образованием белого мелкокристаллич. гидрата метатитановой (β -титановой) к-ты H_2TiO_3 или $TiO(OH)_2$, нерастворимой в разб. минеральных к-тах и с трудом растворяющейся при нагревании в конц. H_2SO_4 . Обработка на холоду солей $Ti(IV)$ аммиаком, едкими или углекислыми щелочами приводит к выделению белого объемистого осадка ортотитановой (α -титановой) к-ты H_4TiO_4 или $Ti(OH)_4$, растворимой на холоду в разб. минеральных к-тах. При продолжительном нахождении р-ров на холоду или быстрее при их нагревании и кипячении ортотитановая к-та переходит в более стабильную метатитановую. При сплавлении TiO_2 со щелочами образуются соли титановых кислот — *титанаты*.

Для Ti характерно образование перекисных (пероксититановых) кислот, получающихся при прибавлении перекиси водорода к кислым р-рам солей $Ti(IV)$. Р-ры при этом окрашиваются в оранжево-красный цвет, что используется для аналитич. (колориметрич.) определения Ti . Пероксититановые к-ты H_4TiO_5 и H_2TiO_6 можно рассматривать как ортотитановую к-ту, в к-рой гидроксильные группы полностью или частично заменены перекисными группами:



Пероксититановые к-ты могут образовывать соответствующие соли.

Лит.: Липке Я. М., Титан и его применение в технике, М., 1945; Беленький Е. Ф., Рискин И. В., Химия и технология пигментов, 3 изд., Л., 1960; Хазин Л. Г., Двуокись титана, М., 1960; Мерсон Г. А., Изв. АН СССР. Отд. техн. н., Металлургия и топливо, 1962, № 3, 33—37.

Я. М. Липке.

ТИТАНА СПЛАВЫ — металлч. сплавы на основе титана. Т. с. промышленного значения образуются путем легирования металлч. титана алюминием, молибденом, ванадием, марганцем, хромом, оловом, реже цирконием, ниобием, железом, кремнием и медью. Наиболее часто встречаются Т. с., содержащие первые четыре из перечисленных элементов.

При разработке Т. с. обязательно учитывается количество кислорода и азота в исходном титане, т. к. примеси этих газов очень сильно повышают прочность и твердость металла. В Т. с. допускается не более 0,15% кислорода и не более 0,05% азота. В последнее время начинают находить промышленное применение Т. с. с небольшим количеством (0,1—0,2%) платины или палладия, т. к. коррозионная стойкость их в нек-рых химич. реактивах (напр., в соляной к-те)

выше, чем чистого титана и Т. с. с обычными металлами.

Т. с., как и чистый *титан*, могут иметь гексагональную решетку — альфа, или кубич. объемноцентрированную — бета, но, в отличие от нелегированного титана, бета-структура при определенном содержании легирующих элементов может быть стабильной и при темп-рах ниже точки аллотропич. превращения. Кроме того, альфа-бета-превращение в Т. с. происходит не при 882°, как у чистого титана, а в нек-ром темп-ном интервале, границы к-рого зависят от количества и природы легирующих добавок. Поскольку комплекс свойств Т. с. определяется их структурой, общепринятым является деление Т. с. по этому признаку на три большие группы.

Сплавы с альфа-структурой, содержащие алюминий, олово и цирконий, а в нек-рых случаях небольшие количества (0,5—1,5%) других металлов, обладают отличной свариваемостью и высоким сопротивлением ползучести, плохо поддаются холодной листовой штамповке, удовлетворительно деформируются в горячую, не хладноломки. Двухфазные сплавы (смешанная альфа-бета-структура) в подавляющем большинстве случаев также содержат алюминий и, кроме того, до 10—12% других металлов; обладают повышенной технологич. пластичностью, особенно при высоких темп-рах, ограниченной свариваемостью, высокой прочностью при комнатной и повышенных темп-рах; способны к упрочняющей термич. обработке; при криогенных темп-рах проявляют хладноломкость. Сплавы с бета-структурой — высоколегированные Т. с., содержащие 15—20% тяжелых металлов (за исключением олова и циркония) и до 3% алюминия; очень хорошо поддаются холодной штамповке и раскатке на оправках, хорошо свариваются, могут термически обрабатываться на высокую прочность, но сварные швы при этом имеют склонность к охрупчиванию, для избежания чего их следует прокатывать или проковывать перед термообработкой; Т. с. с бета-структурой довольно хладноломки и не обладают термич. стабильностью, поэтому наиболее выгодный темп-ный интервал их применения — от -70 до $+300^\circ$.

Химич. состав наиболее распространенных Т. с., применяемых в промышленных масштабах в СССР, приведен в табл. 1, а основные механич. свойства их и виды изготавливаемых полуфабрикатов — в табл. 2.

По областям применения Т. с. можно подразделить на жаропрочные (сплавы марок ВТ3-1, ВТ8), сварив-

Таблица 1. Химический состав промышленных титановых сплавов в СССР

Структура сплава	Марка сплава	Номинальный химический состав (титан—остальное), %
Альфа	BT1-00	Технический титан » » » 5 Al 5 Al; 2,5 Sn
	BT1-0	
	BT1-1	
	BT5	
	BT5-1	
Псевдо-альфа (содержание β -стабилизаторов менее 2%)	OT4-0	1 Al; 1,5 Mn
	OT4-1	2 Al; 1,5 Mn
	OT4	3 Al; 1,5 Mn
	BT4	4 Al; 1,5 Mn
	OT4-2	6 Al; 1,5 Mn
Двухфазные ($\alpha + \beta$)	BT6C	4,5 Al; 3,5 V
	BT6	6 Al; 4 V
	BT8	6,5 Al; 3,5 Mo; 0,25 Si
	BT3-1	5,5 Al; 2 Mo; 2 Cr; 1 Fe; 0,25 Si
	BT14	4 Al; 3 Mo; 1 V
Псевдо-бета (содержание α -стабилизаторов 3%)	BT15	3 Al; 8 Mo; 11 Cr

Таблица 2. Механические свойства (гарантированные) и виды изготавливаемых полуфабрикатов из титановых сплавов

Марка сплава	σ_B , кг/мм ²	δ , %	ψ , %	Область применения
BT1-00	30—45	25	—	Листы а
BT1-0	40—55	25	—	»
BT1-1	45—60	25	—	»
BT5	75—95	10	30	поковки и литые
BT5-1	75—95	10	—	листы
OT4-0	50—65	15	—	»
OT4-1	60—75	15	—	»
OT4	70—90	12	—	»
BT4	85—105	10	—	»
OT4-2	100—120	10	—	»
BT6С	85—100	12	—	»
BT6	95—110	8	30	поковки
BT8	105—125	9	30	»
BT3-1	100—120	10	25	»
BT14 ^б	115—140	6	—	листы
BT15 ^б	130—150	4	—	»

а Из всех листовых сплавов могут также изготавливаться поковки, трубы и др. полуфабрикаты. б После упрочняющей термической обработки.

σ_B — временное сопротивление при растяжении; δ — удлинение при растяжении; ψ — сужение в шейке при разрыве.

ваемые (все листовые сплавы), термически упрочняемые (сплавы марок BT14, BT15). Жаропрочные Т. с. применяют преим. для кованых и штампованных деталей, работающих при темп-рах 300—500°, напр. диски и лопатки компрессоров газотурбинных двигателей. Свариваемые Т. с. изготавливают гл. обр. в виде листов, применяют для обшивки и внутреннего силового набора летательных аппаратов, для разного рода резервуаров, емкостей, трубопроводов и арматуры в химич. пром-сти. Термически упрочняемые Т. с. применяют в виде листов, поковок и штамповок в тех случаях, когда требуется сочетание высокой прочности и малой плотности. Технич. титан и сплавы BT5, BT5-1 и BT6 применяют в криогенной технике, т. к. они не склонны к хладноломкости. Кроме того, свариваемый сплав марки BT5 обладает хорошими литейными свойствами и часто применяется для фасонного литья.

Лит. см. при ст. Титан.

С. Г. Глазунов.

ТИТАНАТЫ — соли титановых кислот, отвечающие 4-валентному титану. Т. разделяются на 2 группы:

метатитанаты общей формулы $Me_2^{II}TiO_3$ и $MeTiO_3$ и ортотитанаты общей формулы $Me_2^{II}TiO_4$. Щелочные, щелочноземельные металлы, а также Be, Mg, Zn, Cd, Co^{II} , Ni^{II} , Mn^{II} образуют метатитанаты двух изоморфных рядов: со структурой ильменита ($FeTiO_3$) — Mg, Cd, Co^{II} , Ni^{II} , Mn^{II} и со структурой перовскита ($CaTiO_3$) — Ca, Sr, Ba. Известны полититанаты, в к-рых отношение $TiO_2/Me_2^{II}O$ больше единицы, наиболее из них характерны соединения типа $Me_2^{II}Ti_2O_6$ или $Me_3^{II}Ti_5O_{15}$. Во всех Т. титан имеет координационное число 6 по отношению к кислороду.

В общем случае Т. получают сплавлением двуокиси титана с соответствующими окислами металлов, а также с гидроксидами и карбонатами металлов; с сильными основаниями, в частности с КОН и $Ba(OH)_2$, реакция может быть реализована в водной среде. Т. нерастворимы в воде и в разб. к-тах, растворимы в кипящей конц. серной к-те.

Физич. свойства наиболее важных Т. представлены в таблице. Большинство Т. обладает значительной величиной диэлектрич. проницаемости, что способствует их широкому практич. применению. Природные минералы — перовскит, ильменит, псевдобрукит Fe_2TiO_5 в качестве материалов с высокими диэлектрич. свойствами использованы быть не могут, т. к.

содержат примеси; в таблице приведены все величины для синтезированных веществ, кроме Т. железа.

Наименование	Кристаллич. структура	Плотн., г/см ³	Т. пл., °C	Диэлектрич. проницаемость
$CaTiO_3$	Кубич., $a=7,629 \pm 0,01 \text{ \AA}$	4,02	1980°	140 (21°)
$SrTiO_3$	Кубич., $a=3,899 \text{ \AA}$	5,11	2080°	210 (1350°)
$BaTiO_3$	Тетрагональная, $a=3,9865 \text{ \AA}$ $c=4,0254 \text{ \AA}$	6,0	1625°	ок. 10000 (120°)
$FeTiO_3$	Тригональная, $a=5,52 \text{ \AA}$ $a=54,8^\circ$	4,72 4,33— —4,98		
Fe_2TiO_5	Ромбич., $a=9,79 \text{ \AA}$ $b=9,93 \text{ \AA}$ $c=3,73 \text{ \AA}$			
Mg_2TiO_4	Кубич., $a=8,41 \text{ \AA}$	3,53	1840°	17,5
Zn_2TiO_4	Кубич., $a=8,46 \text{ \AA}$	5,29	—	26,0

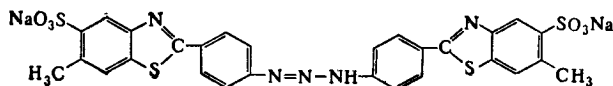
Т. бария получен сплавлением $BaCO_3$ и TiO_2 при 1300°: $BaCO_3 + TiO_2 = BaTiO_3 + CO_2$. Известно 5 аллотропич. модификаций Т. бария, наиболее важен Т. с тетрагональной структурой, устойчивый в пределах 0,6—120°, обладающий диэлектрич. проницаемостью порядка 10 000 при 120°. $BaTiO_3$ является сегнетоэлектриком и, подвергнутый действию сильного электрич. поля, обладает пьезоэлектрич. эффектом. Этот эффект имеет место лишь ниже точки Кюри (120°), выше этой темп-ры $BaTiO_3$ переходит в кубич. модификацию.

$BaTiO_3$ находит применение в произ-ве высокоемкостных конденсаторов малых размеров, гидроакустич. устройствах, электронных схемах, ультразвуковой аппаратуре и в звукоснимателях. Зависимость диэлектрич. проницаемости Т. бария от темп-ры позволяет применять его в термокомпенсаторах. Т. кальция добавляю к Т. бария с целью варьирования электрич. свойств последнего.

Лит.: Pascal, t. 9, P., 1963, p. 1—210.

Ю. И. Романьков.

ТИТАНОВЫЙ ЖЕЛТЫЙ (тиазоловый желтый Ж, мимоза) $C_{28}H_{19}O_8N_5S_4Na_2$, мол. в. 695,73—желто-



коричневый порошок, очень хорошо растворимый в воде и спирте; прямой краситель желтого цвета, *диазотизированное соединение*. Т. ж. получают диазотированием дегидротолуилдинсульфокислоты. На полученное диазосоединение действуют эквимолекулярным количеством недиазотированной дегидротолуилдинсульфокислоты в виде конц. водного р-ра в присутствии соды и аммиачной воды. Т. ж. окрашивает целлюлозные волокна, натуральный шелк, кожу и бумагу в интенсивный желтый цвет, окраски непрочны к действию света, поэтому Т. ж. для крашения в Советском Союзе не применяют. Т. ж. — кислотно-щелочной индикатор, интервал изменения окраски pH 12 (желтый) — 14 (красный); применяют в ацидиметрии и для определения pH с помощью индикаторных бумаг, также для обнаружения и определения малых количеств магния и бора.

Лит.: Фирц-Давид Г. Э., Вланже Л., Основные процессы синтеза красителей, пер. с нем., М., 1957, с. 300; W e l c h e r F. J., Organic analytical reagents, v. 4, N. Y., 1948, p. 391.

М. А. Чекалин.

ТИТАНОМЕТРИЯ — метод титриметрич. анализа, основанный на использовании в качестве рабочего р-ра восстановителя хлоридов или сульфатов трехвалентного титана. Нормальный окислительно-восстановительный потенциал $Ti(IV) - Ti(III)$ $[TiO^{3+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O]$ составляет 0,1 в. Реальный потенциал уменьшается с понижением концентрации ионов водорода т. обр., что в слабых кислотах и особенно щелочных р-рах титан (III) восстанавливает H^+ до H_2 . Введение в р-р K_2SO_4 , $HCOOH$, $(NH_4)_2SO_4$ и CH_3COOH в среде 1 н. H_2SO_4 повышает потенциал $Ti(IV) - Ti(III)$ от 0,246 до 0,356 в соответственно вследствие образования комплексов Ti^{3+} . Введение оксалатов, тартратов, цитратов и особенно F^- , наоборот, резко снижает потенциал, к-рый в присутствии NH_4F достигает — 0,362 в (1 н. H_2SO_4) и — 0,524 в (2 н. HCl), что позволяет титровать окислители даже при комнатной темп-ре. Снижение же восстановительной силы р-ров Ti^{3+} , приводящее к стабилизации их на воздухе, легко достигается введением $(NH_4)_2SO_4$.

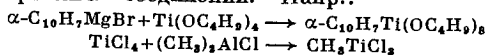
Продажные 15–20%-ные р-ры $TiCl_3$ темно-фиолетового цвета, обычно содержат примесь Fe^{2+} , к-рую можно обнаружить кипячением с азотной к-той и прибавлением роданида. Для очистки $TiCl_3$ от Fe^{2+} обычно осаждают $TiCl_3 \cdot 6H_2O$, пропуская газообразный HCl через охлаждаемый льдом р-р $TiCl_3$. Треххлористый титан можно получить из очищенного перегонкой $TiCl_4$ восстановлением амальгамой натрия или электролитич. методом. Сульфат $Ti(III)$, реже применяемый в качестве титрованного р-ра, готовят из хлорида титана (III) нагреванием с избытком серной к-ты.

Титрованные р-ры $TiCl_3$ не должны подвергаться действию прямого солнечного света и их следует постоянно защищать от кислорода воздуха в специальном приборе в атмосфере CO_2 .

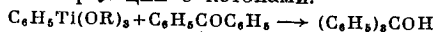
Р-ры солей $Ti(III)$ применяют для определения Fe^{3+} , Cu^{2+} , SbV , $Cr_2O_7^{2-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, SeO_3^{2-} , NO_2^- , H_2O_2 , ClO_3^- , Au^{3+} , нитрогрупп в ароматич. соединениях, органич. перекисей, многих красителей, образующих бесцветные лейкосоединения (метиленовая синяя, индиго, фуксин, кислотный фуксин, эозин, малахитовый зеленый, роданин, анилиновый синий, сафранин), и азогрупп в красителях. В большинстве случаев вводят избыток $TiCl_3$ и титруют непрореагировавшие ионы Ti^{3+} р-ром соли Fe^{3+} . В качестве внутреннего индикатора применяют NH_4SCN , образующий с Fe^{3+} окрашенный в красный цвет комплекс, или метиленовую синюю, к-рая восстанавливается при 50–70° от избытка соли Ti^{3+} до бесцветного лейкосоединения.

Лит.: Кольцов И. М. [и др.], Объемный анализ, пер. с англ., т. 3, М., 1961, с. 735; Сырокомский В. С., Синяева Е. В., Авилов В. Е., Завод. лабор., 1949, 15, № 8, 896.

ТИТАНООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ — соединения типа R_nTiX_{4-n} , где $n=1, 2, 3$; X — галоген или алкоксид, а R — органич. радикал. Т. с. синтезированы гл. обр. с помощью магний-, алюминий- и литийорганич. соединений. Напр.:

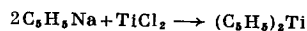


Аналогично, из TiX_4 получены циклопентадиенильные соединения титана, напр. $(C_5H_5)_2TiX_2$. Т. с. реакционноспособны и малоустойчивы; по свойствам они напоминают цинкорганич. соединения, что, напр., видно по их реакции с кетонами:

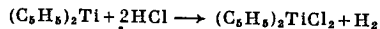


Устойчивость Т. с. R_nTiX_{4-n} падает с увеличением n и возрастанием электропроводности R ; соединения с $X=OAlk$ более стабильны, чем с $X=Br, Cl$ и особенно с F . Циклопентадиенильные Т. с. (π-комплексные) —

же малоустойчивы сравнительно с ферроценом, рутенином и др. Дициклопентадиенилтитан получен следующим образом:



Это чрезвычайно сильный восстановитель; напр.:



Т. с., вероятно, играют существенную роль при каталитич. полимеризации по Циглеру — Натту (катализатор — алюминийорганич. соединения с добавкой $TiCl_4$). Органич. соединения, в к-рых титан связан с кислородом (но не с углеродом), изучены лучше. Они входят в состав полимеров, содержащих титан и кремний. Однако эти соединения нельзя рассматривать как Т. с.

Лит.: Сихара И., Шварц В. Т., Пост Х. В., Усп. химии, 1965, 34, вып. 1, 44.

ТИТР — см. Титриметрический анализ.

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ — метод количественного анализа, при к-ром содержание определяемого в-ва X рассчитывают на основании измерения количества реактива, затраченного на взаимодействие с X . Таким образом, в Т. а. выполнение реакции является конечной стадией анализа.

При Т. а. затрачивается меньше времени на определение, чем, напр., при весовом анализе. Кроме того, весовой анализ основан гл. обр. на реакциях осаждения, тогда как в Т. а. используются также другие типы химич. реакций: кислотно-основные, окисления-восстановления, комплексообразования.

Применение Т. а. имеет некие ограничения. Весьма желательна строгая стехиометричность реакции между X и реактивом; это условие выполняется во многих, но не во всех случаях Т. а. Метод применим в тех случаях, когда нет побочных реакций, когда не образуются продукты переменного состава, а также в отсутствии других в-в, способных так или иначе взаимодействовать с реактивом, или же в том случае, когда перечисленные явления в ходе реакции можно учесть. Соответствующие трудности часто устраняют строгим подбором условий реакции.

Реактив обычно применяют в виде р-ра точно известной концентрации; стандартные титрованные р-ры (СТР). Процесс прибавления реактива к испытуемому р-ру наз. титрованием. Чаще всего измеряют с помощью бюретки объем затраченного СТР. В соответствии с этим Т. а. часто наз. также объемным анализом. Последнее название менее удачно; так, количество затраченного СТР можно установить взвешиванием; такой метод наз. гравиметрич. титрованием. Далее, часто применяется кулонометрич. титрование. При этом используются принципы и методы, в т. ч. приемы индикации, разработанные для др. методов Т. а. Однако реактив берется не в виде СТР, а генерируется посредством электрич. тока. Так, напр., металлы можно титровать этилендиаминтетрауксусной к-той, освобождаясь из соответствующей соли рутит, путем осаждения последней на катоде. Расчет в кулонометрии ведется на основании количества тока, затраченного на генерацию реактива. Описано также фотометрич. титрование; реактив здесь являются кванты света, вызывающие определенную фотохимию. реакцию, напр. окисление органич. в-ва кислородом или ионами высоковалентных металлов. О результате судят по времени освещения в нек-рых стандартных условиях.

Во всех методах Т. а. расчет результатов основан на том, что титрование ведется до точки эквивалентности (ТЭ), т. е. до того момента, когда количество СТР строго эквивалентно количеству X в соответствии с ур-нием реакции. Поэтому в Т. а. особое значение имеют индикаторы — «показатели» конца титрования. В идеальном случае изменение окраски или др. свойств индикатора должно совпадать с ТЭ. Однако по различным причинам достичь полного совпадения не удается и в общем точка конца титрования отклоняется от ТЭ; это и обуславливает ошибку титрования. Кроме того, ошибка титрования обусловлена тем, что изменение концентраций вблизи ТЭ происходит с уменьшающимся градиентом $\Delta c/\Delta v$. То же имеет место для изменения цвета или других свойств индикаторной системы. В связи с этим точ-

ность методов Т. а. уменьшается при работе с более разб. (по сравнению с 0,1 н.) р-рами, а также при отклонениях от оптимальных условий реакции.

Расчет результатов Т. а. ведется по основным формулам. а) Количество определяемого вещества в граммах:

$$P = N \cdot V \cdot 0,001 \cdot \mathcal{E}_x,$$

где N — нормальность СТР, V — объем СТР в мл, а $\mathcal{E}_x$ — экв определяемого вещества. б) Процентное содержание определяемого в-ва в навеске:

$$C = N \cdot V \cdot \mathcal{E}_x / 10 \cdot a,$$

где a — навеска анализируемого в-ва, соответствующая затраченному объему V , СТР.

Методы Т. а. классифицируют по след признакам:

По приемам определения. а) Прямой Т. а. б) Т. а. по остатку. Последний прием применяют в тех случаях, когда X не реагирует непосредственно с СТР или реагирует очень медленно. В этих случаях сначала прибавляют избыток одного СТР, а затем остаток этого СТР оттитровывают другим СТР. Так, формальдегид медленно реагирует с иодом; поэтому его обрабатывают сначала избытком иода и создают щелочную среду; после окончания этой реакции р-р подкисляют и титруют остаток иода тиосульфатом. Т. а. по остатку дает менее точные результаты, однако его широко применяют ввиду быстроты получения результатов.

в) Косвенные методы, или Т. а. по замещению, применяют для определения веществ, к-рые непосредственно не реагируют с СТР или реагируют не по одному стехиометрич. ур-нию. Так, напр., ионы кальция непосредственно не реагируют с перманганатом; для определения кальция сначала переводят его в оксалат, отделяют осадок, затем последний растворяют в серной к-те и освободившуюся щавелевую к-ту титруют перманганатом. Бихромат в кислой среде реагирует с тиосульфатом, однако при этом образуется смесь различных полиионовых к-т, поэтому точный расчет результатов титрования невозможен. Для определения бихромата его обрабатывают избытком иодистого калия, причем выделяется эквивалентное количество иода; выделившийся иод титруют тиосульфатом.

г) Дифференциальное титрование применяют для одновременного определения двух компонентов или для определения одного компонента в присутствии другого, имеющего аналогичные свойства. Так, напр., смесь азотной и фосфорной к-т сначала титруют щелочью в присутствии индикатора метилоранжа до перехода его из красного в желтый цвет. Этот переход отвечает тому моменту, когда оттитрована вся азотная к-та и $1/3$ фосфорной к-ты, т. е. образуется однозамещенный фосфат. Затем раствор (или в отдельной пробе) титруют щелочью в присутствии фенолфталеина до его перехода в красный цвет. Этот переход наблюдается после оттитрования еще $1/3$ фосфорной к-ты, т. е. перехода ее в двузамещенный фосфат.

По типам химических реакций.

а) Кислотно-основное титрование применяют для прямого определения различных к-т и оснований, сильно гидролизovaných солей слабых к-т (напр., карбонаты щелочных металлов), нек-рых солей слабых оснований. Кроме того, известно много методов определения различных солей по остатку или по замещению. б) Методы окислительно-восстановительные применяют гл. обр. для определения содержания переходных металлов, а также для определения ряда анионов и нек-рых органич. соединений. Последние из-за медленности реакции часто титруют по остатку. в) Комплексометрич. методы; из этих методов наиболее широко применяют титрование различных металлов с помощью СТР различных производных иминодиуксусной к-ты. Наиболее известна «трилометрия»,

где главным СТР является двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной к-ты. Главное преимущество этих в-в связано с их полиденатностью, т. е. способностью замещать много координационных мест вокруг ионов металлов. Поэтому в довольно широком интервале условий эти реактивы всегда реагируют с металлами в одном и том же стехиометрич. отношении, чаще всего 1 : 1. г) Методы осаждения имеют ограниченное значение, т. к. образование осадка затрудняет наблюдение за изменением окраски индикатора. Практически применяют гл. обр. для определения серебра, а также хлоридов.

По способам индикации конца титрования. Наиболее важное значение имеют след. методы. а) Применение цветных индикаторов; методика разработана для всех названных выше типов химич. реакций, применяемых в Т. а. Если исследуемый р-р окрашен или мутен, применяют цветные индикаторы, экстрагирующиеся органич. растворителями, при этом наблюдают за окраской органич. слоя. Применяют также люминесцентные индикаторы, т. к. при этом часто достаточно наблюдать за изменением на поверхности р-ра.

Изменение окраски индикатора можно устанавливать также с помощью фотоэлектрич. устройства (фотометрическое титрование). Последний метод применяют также в тех случаях, когда один из компонентов реакции титрования окрашен; в этом случае кривая титрования выражается прямой (или кривой) с перегибом вблизи ТЭ. Аналогичный метод — фототурбидиметрич. титрование — применяют в тех случаях, когда при реакции образуется осадок. Фотометрич. устройства применяют также для различных автоматич. титраторов. При этом фотоэлемент обычно соединяется с релейным устройством, к-рое автоматически закрывает кран бюретки при достижении точки конца титрования. б) Потенциометрич. методы; индикатором здесь является электрод, потенциал к-рого зависит от концентрации X или СТР. Метод имеет определенные преимущества при титровании окрашенных или мутных р-ров, а также при различных методах дифференциального титрования. Кроме того, индикаторные электроды позволяют широко применять различные автоматич. устройства, т. к. вблизи ТЭ происходит резкое изменение потенциала, к-рое легко регистрировать самописцем или передать на релейную схему. в) Амперометрич. титрование. По принципу близко к предыдущему. Индикаторный принцип здесь связан с *полярографией*. При титровании концентрация свободных ионов металла, а следовательно и сила тока полярографич. ячейки, уменьшается, причем наиболее резкий скачок наблюдается вблизи ТЭ. При соответствующем выборе условий возможно дифференциальное титрование. В ряде др. методов амперометрич. титрования используют также окислительно-восстановительные свойства реактива, причем титрование ведут до изменения тока, соответствующего появлению в р-ре нек-рого избытка реактива. В качестве электрода, кроме капельного ртутного, применяют также твердые микроэлектроды. г) Кондуктометрич. титрование и высокочастотное титрование. В процессе титрования часто изменяется электропроводность р-ров. Так, при титровании сильной к-ты р-ром сильного основания сначала электропроводность резко уменьшается вследствие уменьшения концентрации водородных ионов; после ТЭ электропроводность вновь возрастает вследствие появления в р-ре избытка гидроксильных ионов. Если при титровании соблюдается постоянство темп-ры и мало изменяется объем р-ра, то кривая титрования выражается двумя прямыми; в предыдущем примере первая прямая наклонена вниз, а вторая — вверх. Для расчета достаточно графически найти точку пересечения.

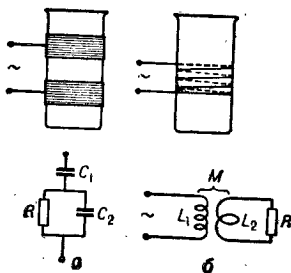
При высокочастотном титровании используют те же приемы и реакции, но применяют внешние электроды (подробнее см. *Титрование высокочастотное*). Главным ограничением методов, основанных на измерении электропроводности, является то обстоятельство, что при подготовке вещества к анализу в р-р вводятся различные электролиты. Поэтому изменение электропроводности вследствие реакции титрования не удается измерить с необходимой точностью на сильно проводящем фоне.

К методам кондуктометрии близко примыкает термометрич. титрование, основанное на том, что при взаимодействии реагирующих веществ часто наблюдается выделение или поглощение тепла. Метод не получил широкого значения, т. к. чувствительность его быстро уменьшается с разбавлением р-ров.

Лит.: Бабко А. К., Пятницкий И. В., Количественный анализ, 2 изд., М., 1962. А. К. Бабко.

ТИТРОВАНИЕ высокочастотное (безэлектродная или высокочастотная кондуктометрия, осциллометрия) — метод химич. анализа, в котором для установления конечной точки титрования используют переменные токи частотой от тысяч до сотен мегагерц. При Т. наблюдают за изменением электропроводности, диэлектрич. и магнитной проницаемости. В соответствии с этим в приборах, собранных по разным схемам, о процессе титрования судят по разным показателям: 1) по сопротивлению или электропроводности р-ра; 2) по изменению режима генератора, характеризующего процессы, происходящие в ячейке; 3) по влиянию диэлектрич. проницаемости р-ра в ячейки на частоту колебаний тока в генераторе. Особенностью Т. является то, что в ячейке электроды не соприкасаются с р-ром. Это объясняется тем, что стекло стенок ячейки не оказывает заметного сопротивления прохождению токов высокой частоты. Поэтому безразлично, находятся ли электроды в р-ре или отделены от него стеклом или другим инертным и непроводящим материалом. Ячейки для Т. могут быть емкостными или индуктивными. В первом случае ячейку помещают между двумя изолированными друг от друга металлическими обкладками, во втором — внутрь проволочной катушки. Обкладки или катушка соединяются через элемент связи с анодным или сеточным контуром высокочастотного генератора, образующим вместе с блоками питания, преобразования сигнала, его измерения или регистрации высокочастотный титриметр.

Основные преимущества Т. вытекают из отсутствия гальванич. контакта между токопроводящими элементами ячейки (обкладками, катушкой) и р-ром.



Ячейки для Т. и их эквивалентные схемы: а — емкостного типа; б — индуктивного типа; R — сопротивление раствора, образованного раствором, стенкой ячейки и наружными электродами; C_2 — емкость раствора; R, L_1, L_2, M — соответственно эквивалентное сопротивление раствора, его индуктивность, взаимная индукция катушек L_1 и раствора.

Это исключает явления поляризации или отравления в агрессивных средах и дает возможность проводить анализ различных производственных р-ров, содержащих эмульсии или суспензии не титруемых в-в, радиоактивных в-в в высокой концентрации и т. д. Весь процесс Т. (подача титранта в ячейку, перемешивание р-ра, регистрация конечной точки самopiшущим прибором) возможно автоматизировать для целей производственного химич. контроля. Для Т. предложен ряд надежно действующих устройств.

В СССР, кроме титриметров системы Пунгор, применяют приборы типа ВУ-1А и ВУ-2А ГЕОХИ АН СССР. На основе принципиальной схемы прибора ВУ-1А для серийного производства разработан высокочастотный титриметр типа ТВ-6Л. Конструкция ячеек зависит от условий их эксплуатации, объема пробы, концентрации вещества и среды, в которой производят титрование. Для повышения чувствительности измерений при высоких концентрациях электролита перспективны ячейки из титаната бария, а также ячейки индуктивного типа.

Т. широко применяют в анализе с использованием реакций нейтрализации, окисления-восстановления, осаждения и комплексобразования. Во всех случаях избегают избытка посторонних электролитов, т. к. их проводимость маскирует ее изменение, возникающее в результате реакции, особенно в разб. р-рах. Возможность проводить Т. в неводных средах широко используется для анализа смесей слабых органич. кислот или оснований, их изомеров с близкими константами диссоциации. В качестве неводных сред применяют дифференцирующие растворители, напр. ледяную уксусную к-ту, диоксан в смеси с водой, этиленгликоль в смеси с др. растворителями, ацетон с водой и др.

С помощью Т. исследуют комплексобразование редких и др. элементов с различными аддендами. По перегибу на кривой титрования находят число молей адденда, связывающего моль металла; перегиб возникает вследствие резкого изменения электропроводности при выделении из комплексобразующего в-ва, напр. этилендиаминтетрауксусной к-ты, эквивалентного числа молей водородных ионов. Токи высокой частоты применяют также для непрерывного измерения концентрации проточных р-ров по калибровочному графику или калиброванной шкале регистрирующего прибора для определения следов электролитов в жидких диэлектриках, при кинетич. исследованиях, для контроля ионообменных процессов, для определения состава солей.

См. также *Титриметрический анализ*.

Лит.: Вlake G. G., Analyst, 1950, 75, № 886, 32; Делай П., Новые приборы и методы в электрохимии, пер. с англ., М., 1957, гл. 15; Сгуе К., Huber R., Hochfrequenztitration. Die chemische Analyse mit Hochfrequenz ohne galvanischen Kontakt zwischen Lösung und Elektrode, Weinheim, 1957; Пунгор Е., Oszeilometria es konduktometria, Budapest, 1963; Капцан О. Л., Тепляков В. А., Ж. аналит. химии, 1953, 8, вып. 3, 131; Заринский В. А., Кошкин Д. И., там же, 1954, 9, вып. 1, 29; Заринский В. А., Мандельберг И. Р., Завод. лабор., 1956, 22, вып. 3, 262; Алексеев Н. Г., Прохоров В. А., Чмутов К. В., Применение электронных приборов и схем в физико-химическом исследовании, М., 1961, гл. 8. В. А. Заринский.

ТИТРОВАНИЕ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

— один из объемных методов количественного анализа, в котором определяемое в-во титруют в среде неводных растворителей неводными р-рами органич. и неорганич. соединений.

Максимальный скачок в конечной точке титрования, наблюдаемый при кислотно-основном титровании, определяется константой автопротолиза растворителя (K_s). Поэтому в растворителях с высокими значениями pK_s возможно титрование к-т и оснований, pK к-рых ≥ 10 (напр., слабые и очень слабые карбоновые к-ты, фенолы, амины и т. п.). Возможность титрования в неводных р-рах к-т и оснований зависит также от отношения констант автопротолиза к константам диссоциации. Наилучшие результаты получаются при титровании в неводных растворителях, значительно

отличающихся соотношениями $K_s/K_{об}^{HA}$ и $K_s/K_{об}^{HB}$ ($K_{об}^{HA}$ и $K_{об}^{HB}$ — константы диссоциации кислоты HA и основания B).

Титрование в неводных р-рах имеет ряд преимуществ, по сравнению с титрованием в водной среде: 1) можно титровать нерастворимые в воде соединения; 2) можно определять очень слабые электролиты, к-рые невозможно титровать в водных р-рах; 3) можно дифференцированно титровать смеси электролитов, к-рые имеют в водных р-рах близкие значения pK ; 4) при титровании сложных смесей не требуется во многих случаях предварительного разделения определяемых компонентов, отделения сопутствующих примесей и специально вводимых в смеси других в-в (наполни-

телей, стабилизаторов, ингибиторов, красителей и т. п.).

Одно и то же вещество в зависимости от растворителя, в котором оно растворено, м. б. сильным или слабым электролитом; нек-рые вещества, к-рые ведут себя как кислоты в среде одного растворителя, проявляют себя в другом растворителе как основания; соединения, проявляющие себя как основания в одних средах, ведут себя как к-ты в других; наконец, нередко в неводных р-рах кислые или основные свойства проявляют в-ва, казалось бы, ничего общего не имеющие с кислотами и основаниями.

Титрование в неводных р-рах можно проводить на основе реакций, совсем не протекающих в водных р-рах или же не отвечающих в водной среде требованиям, предъявляемым к реакциям в объемном анализе. При титровании в неводных р-рах используют методы нейтрализации, оксидиметрии, осаждения и комплексообразования. Техника титрования в неводных р-рах не отличается от обычно принятой в титриметрич. анализе. Для установления точки эквивалентности пользуются визуальным, электрометрическими (потенциометрич. кондуктометрич., высокочастотным, амперометрич., кулонометрич.), оптическими (спектрофотометрич., фототурбидиметрич., фотонепелометрич.) и др. методами. Индикаторами обычно являются в-ва, применяемые для этой же цели в водной среде. Возможно изменение порядка интервалов перехода окраски индикатором. Напр., бромкрезоловый зеленый в водной среде изменяет окраску при $pH\ 3,8-5,4$, а метиловый красный — при $pH\ 4,4-6,2$. В гликолевой среде метиловый красный изменяет окраску в присутствии свободной к-ты, т. е. при более низком значении pH , а бромкрезоловый зеленый — в присутствии свободного основания, т. е. при более высоком значении pH .

Наибольшее практич. применение нашли методы кислотно-основного титрования; фенолы и их производные, моно- и дикарбоновые к-ты и их галогено-, нитро- и оксипроизводные, ангидриды и хлорангидриды к-т, енолы, имиды, амиды, а также нек-рые соли ведут себя в среде неводных растворителей как к-ты. В ряде случаев в неводных р-рах могут быть оттитрованы к-ты, нитросоединения, эфиры, спирты и даже нек-рые углеводороды. Дифференцирующие растворители дают возможность разделять титровать смеси к-т, pK к-рых в водной среде отличаются на две-три, а иногда и на одну единицу. Так, напр., методом дифференцированного титрования м. б. определены многокомпонентные смеси сильных неорганич. к-т, смеси неорганич. к-т с карбоновыми, разнообразными смеси карбоновых к-т (а также их смеси с фенолами). Особый интерес представляет возможность титрования в неводных средах смесей в-в одного и того же гомологич. ряда (напр., смесей алифатич., дикарбоновых к-т) и смесей изомеров (напр., смесей m -, p - и o -крезолов; α - и β -нафтолов; малеиновой и фумаровой к-т, смеси орто-, изо- и терефталевой к-т и т. п.). К числу органич. соединений, титруемых в неводных р-рах как основания, принадлежат амины, диамины и их производные, органич. основания, содержащие гетероцикл. азот, алкалоиды, амиды и соли. Возможно также дифференцированное титрование различных смесей органич. оснований (смесей первичных, вторичных, третичных аминов, смесей диаминов). В неводных средах также возможно определять многокомпонентные смеси органич. и неорганич. солей, к-рые в среде неводных растворителей не проявляют ни кислых, ни основных свойств, а также смеси солей с к-тами или основаниями.

Методы титрования неорганич. и органич. соединений в неводных средах широко применяют для ана-

лиза различных природных и производственных объектов. Так, определяют кислые примеси в продуктах переработки нефти и каменного угля, в жирах, маслах, смолах, олифе, асфальте и т. д. Титрование в среде органич. растворителей применяют для определения серной и других к-т в смесях, используемых для ацетилирования, сульфирования и нитрования. Т. в неводных средах применяют для анализа удобрений, фармацевтич. препаратов, элементоорганич. соединений (в т. ч. кремнийорганич. соединений). Мономерные и полимерные органич. соединения, плохо растворимые в воде, образующие с водой стойкие нерасщепляемые эмульсии или разлагаемые водой, легко и просто титруются в среде неводных растворителей. Титрование в неводных средах применяется для определения различных функциональных групп в высокомолекулярных соединениях.

Растворители. По характеру участия в кислотно-основном процессе все растворители можно разделить на две группы: апротонные и протолитические. **Апротонные растворители** — соединения нейтрального характера, молекулы к-рых не способны ни отдавать, ни присоединять протоны; молекулы апротонных растворителей не ионизированы. Апротонные растворители не вступают в протолитич. взаимодействие с растворенным веществом, и кислотно-основное равновесие в их средах достигается без заметного участия растворителя. К таким растворителям принадлежат многие углеводороды и их галогенопроизводные (напр., бензол, толуол, четыреххлористый углерод, хлороформ, дихлорэтан, петролейный эфир, бензин, керосин и др.). **Протолитические растворители** — соединения, молекулы к-рых способны отдавать или присоединять протоны. Протолитич. растворители непосредственно участвуют в кислотно-основном взаимодействии. Такое деление растворителей является относительным; напр., бензол в среде сильно протогенного растворителя (H_2F_2) может проявлять основные свойства, а в среде жидкого аммиака — кислотные.

Протолитич. растворители, в свою очередь, можно разделить на три группы: амфипротные, кислые и основные. **Амфипротные растворители** — соединения, играющие роль оснований по отношению к веществам, проявляющим свойства кислот, и одновременно играющие роль кислот по отношению к веществам, проявляющим свойства оснований. Молекулы амфипротного растворителя способны отдавать свои и присоединять чужие протоны. К амфипротным растворителям принадлежат спирты, кетоны, нитрилы и нек-рые другие органич. соединения. Кислые или протогенные растворители — соединения, молекулы к-рых отличаются ясно выраженной склонностью отдавать свои протоны; способность к отдаче протона значительно превышает способность к его присоединению. Молекулы такого рода могут присоединять чужие протоны лишь от сильных кислот, отличающихся сильно выраженным протогенным характером. К числу протогенных растворителей относятся муравьиная, уксусная, пропионовая, серная и другие безводные к-ты. Основные или прототфильные растворители — соединения, молекулы к-рых обладают ярко выраженным средством к протону. У основных растворителей акцепторные свойства по отношению к протону преобладают над донорными. От молекул таких растворителей могут оторвать протоны лишь основания, отличающиеся сильно выраженным средством к протону. Наибольшую величину протонного средства имеют NH_2^- -ионы (419 ккал/г-ион), превосхо-

дящие в этом отношении OH^- -ионы (383 ккал/г-ион). К прототфильным растворителям относятся жидкий аммиак, пиридин, гидразин и многие амины.

Кроме классификации растворителей по донорно-акцепторным свойствам по отношению к протонам различают растворители по их влиянию на относительную силу кислот, оснований и солей, по их способности изменять относительную силу электролитов. По этому признаку растворители делятся на нивелирующие и дифференцирующие. К нивелирующим растворителям относят вещества, в среде к-рых кислоты, основания и соли уравниваются по своей силе или, строго говоря, растворители, для к-рых соотношения в силе электролитов, характерные для их водных р-ров, сохраняются. К дифференцирующим относят растворители, в среде к-рых проявляется значительное различие в силе электролитов (кислот, оснований и солей). Не следует смешивать классификацию растворителей на амфипротные, кислые и основные с классификацией на нивелирующие и дифференцирующие, так как эти классификации растворителей основаны на принципиально различных признаках. Сила кислот, оснований и солей в среде какого-либо растворителя определяется гл. обр., с одной стороны, его химич. свойствами (кислотностью или основностью) и с другой — его физич. свойствами: величинами диэлектрич. проницаемости (ДП) и дипольного момента молекул растворителя. В зависимости от химической природы растворителя и растворенного вещества растворитель может сильно влиять на диссоциацию электролита: в одних случаях решающее значение оказывает кислотность или основность растворителя, в других — ДП.

В среде кислых растворителей усиливается диссоциация веществ по типу оснований; число веществ, проявляющих основные свойства, увеличивается. Так, напр., в среде безводной муравьиной и уксусной к-т ряд органич. соединений, к-рые в водной среде не проявляют основных свойств, диссоциирует как основания. В среде безводной муравьиной к-ты ДП-57 основания диссоциируют в большей степени, чем в безводной уксусной к-те — ДП-6. В муравьиной к-те большинство оснований оказывается сильными именно вследствие высокого значения ДП этого растворителя. В уксусной к-те сильные основания ослабляются вследствие низкого значения ДП этой кислоты; слабые же основания проявляют более выраженный основной характер вследствие протогенных свойств растворителя. Т. обр., протогенные растворители нивелируют силу оснований. В жидких галогеноводородах, вследствие их сильно выраженных протогенных свойств, основные свойства проявляют даже спирты, альдегиды, кетоны, фенолы и карбоновые к-ты.

В среде кислых растворителей число веществ, проявляющих кислые свойства, значительно уменьшается. Так, карбоновые к-ты в уксусной и муравьиной к-тах не проявляют кислых свойств; число сильных к-т также уменьшается. Однако уксусная к-та наряду с ослаблением силы минеральных к-т дифференцирует их силу вследствие низкой величины ДП. В среде же муравьиной к-ты минеральные к-ты хорошо диссоциируют и не дифференцируются, так как ее величина ДП относительно велика. Влияние основных растворителей аналогично по характеру, но противоположно по направлению действия кислых растворителей. Слабые к-ты в этих растворителях усиливаются и становятся более сильными. Число веществ, проявляющих основные свойства, уменьшается: сильные в воде основания становятся слабыми и проявляют свои индивидуальные свойства. Следовательно, прототипные растворители нивелируют силу кислот и дифференцируют силу оснований.

Высокими дифференцирующими свойствами обладают амфипротные растворители, не содержащие гидроксильных групп, напр. кетоны, нитрилы и нитропро-

изводные углеводородов. Амфипротные растворители, содержащие гидроксильные группы, в целом обладают более слабыми дифференцирующими свойствами. К числу таких растворителей принадлежат спирты. Однако дифференцирующие свойства спиртов значительно различаются между собой. Так, изопропиловый и изобутиловый спирты проявляют значительно более высокие дифференцирующие свойства в отношении слабых кислот по сравнению с метиловым и этиловым спиртами. Наряду с амфипротными растворителями высокими дифференцирующими свойствами обладают растворители инертного характера, характеризующиеся низкими значениями ДП, напр. бензол, хлороформ, дихлорэтан, эфиры уксусной к-ты и др. Для успешного титрования в среде растворителей с низким ДП при электрометрич. способах фиксации точки эквивалентности следует добавлять растворители с более высоким значением ДП (20—30) в отношении 4 : 1.

Для определения соединений, титруемых как к-ты, в качестве сред используют апротонные и протолитические (основные, кислые и амфипротные) растворители. Из числа апротонных растворителей применяют бензол, толуол, хлороформ, четыреххлористый углерод и их смеси с другими растворителями. Широко применяют спирты (метиловый, этиловый, пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый, амилловый, изоамиловый и др.) и их смеси с инертными растворителями, диоксаном и кетонами. Особенно часто используют смеси метилового и изопропилового спиртов с бензолом. Из основных растворителей широко применяют этилендиамин, пиридин, пиперидин и ряд аминов. Титрование кислот в среде жидкого аммиака, отличающегося наиболее сильным прототипным характером, практич. значения не имеет.

Очень часто в качестве сред для титрования соединений кислого характера используют кетоны (ацетон, метилэтилкетон, метилизобутилкетон и др.), ацетонитрил, диметилформамид и нек-рые эфиры, отличающиеся повышенными дифференцирующими свойствами в отношении кислот. Все перечисленные растворители могут быть использованы для титрования минеральных и карбоновых к-т и их производных, фенолов, ангидридов и хлорангидридов к-т. Енолы, имиды, амиды, соли аммония и алифатич. амидов титруют в среде этилендиамина и диметилформамида. Для титрования сильных минеральных к-т могут быть использованы безводные уксусная и муравьиная к-ты и гликолевые растворители (смеси гликолей со спиртами и углеводородами).

Многокомпонентные смеси сильных (минеральных), слабых (типа карбоновых) и очень слабых (типа фенолов) к-т можно раздельно титровать в среде ацетона, метилэтилкетона, метилбутилкетона, метилизобутилкетона, ацетонитрила, диметилформамида и смесей бензола или хлороформа со спиртами, кетонами или ацетонитрилом. Смеси карбоновых к-т с фенолами и смеси дикарбоновых к-т можно также дифференцированно определять в изопропиловом и изобутиловом спиртах.

Для соединений, титруемых как основания, используют апротонные и протолитические (кислые и амфипротные) растворители. Для титрования слабых оснований и солей широко применяют безводную уксусную к-ту. Добавление углеводородов, их галогенопроизводных и диоксана к уксусной к-те увеличивает резкость конечной точки титрования. Для титрования оснований применяют также смеси уксусной к-ты с уксусным ангидридом, а также чистый уксусный ангидрид. Муравьиная, пропионовая и другие к-ты применяют реже. Для титрования органич. оснований и солей используют также гликолевые растворители и их смеси с другими растворителями. Из апротонных раствори-

телей для титрования оснований применяют бензол, хлороформ, четыреххлористый углерод и нек-рые другие. Хорошими растворителями для титрования оснований являются диоксан, ацетонитрил и кетоны (ацетон, метилэтилкетон, метилбутилкетон, циклогексанон, метилизобутилкетон). В среде перечисленных выше растворителей можно титровать первичные, вторичные и третичные амины, диамины и их производные, органич. соединения, содержащие гетероцикл. азот, алкалоиды, амиды, органич. и неорганич. соли. Для дифференцированного титрования смесей оснований пригодны значительно меньшее число растворителей, чем для титрования кислот. Раздельно смеси оснований можно определять в среде ацетонитрила, метилэтилкетона, метилизобутилкетона, смесей бензола или хлороформа с ацетонитрилом или метилэтилкетон, нитрометана и нитробензола. В среде дифференцирующих растворителей раздельно титруют также смеси солей друг с другом и смеси солей с кислотами или основаниями.

Титранты — стандартные (титрованные) растворы реагентов, применяемые для титрования веществ в неводных средах. Для приготовления неводных растворов титрантов применяют к-ты, основания, соли, окислители, восстановители и комплексообразующие вещества, многие из к-рых применяют также для титрования водных растворов.

Для кислотно-основного титрования широко применяют хлорную к-ту, самую сильную к-ту в неводных р-рах. Ее растворы чаще всего используют в качестве титрантов для определения оснований и солей. При титровании в кислых растворителях р-ры хлорной к-ты готовят в безводных уксусной, муравьиной и пропионовой к-тах. При использовании гликолевых растворителей хлорную к-ту растворяют в гликолях. Очень часто используют раствор хлорной к-ты в диоксане при титровании в среде дифференцирующих растворителей. При титровании в среде кетонов и смесей бензола или хлороформа с кетонами или ацетонитрилом растворы хлорной к-ты готовят в метилэтилкетоне и других кетонах. При кислотно-основном титровании в неводных р-рах применяют также неводные р-ры HCl , H_2SO_4 и HNO_3 , *n*-толуолсульфоновой и нек-рых других сульфоновых к-т, хотя по силе они уступают хлорной к-те. Растворы хлорной и других к-т в неводных средах устанавливают преим. по х. ч. карбонату натрия, бифталату калия, тетраборату калия и дифенилгуанидину.

При титровании соединений кислого характера в неводных средах в качестве оснований применяют метилаты, этилаты, бутилаты, амилаты щелочных металлов, растворенные в соответствующих спиртах. Более сильными основными титрантами являются аминоэтилат натрия в среде этилендиамина, а также литийалюминийгидрид и литийалюминийамид в среде тетрагидрофурана. Р-ры нек-рых аминов, в том числе дифенилгуанидина, *n*-бутиламина, циклогексанамина и других, также применяют при титровании неводных р-ров к-т. Титрантами основного характера часто служат спиртовые и эфирные р-ры едких щелочей и уксуснокислые р-ры ацетатов щелочных металлов. Самыми сильными основными титрантами являются гидроокиси четвертичных аммониевых оснований: гидроокиси тетраметил-, тетраэтил-, тетрабутиламина и нек-рые другие их производные. Р-ры этих титрантов готовят в среде изопропилового спирта или смеси бензола с метиловым спиртом в отношении от 3 : 1 до 10 : 1. Стандартизацию растворов оснований в неводных средах производят в основном по х. ч. бензойной и янтарной кислотам.

Для титрования неводных р-ров окислителей и восстановителей используют уксуснокислые р-ры брома, перманганата, хромового ангидрида, хлорида титана

(III) и др. Для титрования солей по методу осаждения применяют неводные р-ры солей кадмия, серебра, ртути и свинца.

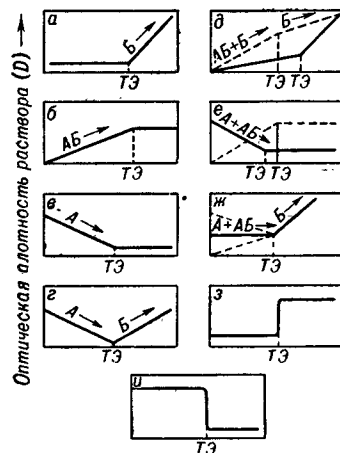
Лит.: Палит Ш. Р., Дас М. Н., Самаяджулу Г. Р., Неводное титрование, пер. с англ., М., 1958; Измайлов Н. А., Электрохимия растворов, Харьков, 1959; Guyes I., *Titrlás nemvizes közegben*, Budapest, 1960; Kucharsky J., Šafařík L., *Titrace v nevodných prostředích*, Praha, 1961; и х. ж. *Titration in nonaqueous solvents*, Amst. — [a. o.], 1965; Крешков А. П., Выхова Л. Н., Казарян Н. А., Титрование неорганических и органических соединений в неводных растворах, М., 1965; Крешков А. П. [и др.], Усп. химии, 1962, 31, вып. 4, 490.

А. П. Крешков, Л. Н. Выхова.

ТИТРОВАНИЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ (спектрофотометрическое) — группа методов объемного анализа, в к-рых конечная точка титрования определяется по изменению оптич. плотности р-ра в процессе титрования. Если раствор, оптич. плотность к-рого измеряется, подчиняется закону Бугера — Ламберта — Бера, то процесс титрования выражается двумя пересекающимися линиями. Для определения точки эквивалентности (ТЭ) строят кривую титрования в координатах $D = f(V)$, где D — оптич. плотность раствора, к-рая измеряется в ходе титрования, а V — объем рабочего раствора (титранта). Излом на кривой титрования соответствует точке эквивалентности (ТЭ). Для повышения чувствительности и точности определений титрование выполняют обычно при заранее заданной длине волны (или светофильтре).

Т. ф. можно проводить без индикатора и с индикатором. а) Титрование без индикатора

(рис., а—ж) проводят, когда в (ТЭ) наступает резкое изменение поглощения света раствором. Ход кривой титрования (изменение оптич. плотности) до и после ТЭ зависит в общем случае от разности $\Delta\epsilon = \epsilon_{AB} - \epsilon_A - \epsilon_B$, где ϵ_A , ϵ_B и ϵ_{AB} соответственно молярные коэфф. поглощения исследуемого (А) и рабочего (В) ра-



Типы кривых титрования: а — поглощает реагент В, испытуемое вещество А и продукт реакции АВ не поглощают; б — поглощает продукт реакции АВ, вещество А и титрант В не поглощают; в — поглощает только раствор испытуемого вещества А; г — поглощает испытуемое вещество А и реагент В, АВ — не поглощает; д — поглощает реагент В и продукт реакции АВ, испытуемый раствор А не поглощает; е — поглощают испытуемое вещество А и продукт реакции АВ; ж — поглощают свет все три компонента А, В и АВ; з — интенсивно поглощает свет индикатор, имеющий одну структуру; и — интенсивно поглощает свет тот же индикатор, имеющий другую (вторую) структуру.

створов и продукта реакции (АВ), напр. при титровании иона $\text{Fe}(\text{II})$ перманганатом калия ($\lambda = 550 \text{ мкм}$) или AsO_3^{3-} р-ром сульфата $\text{Ce}(\text{IV})$ ($\lambda \sim 320 \text{ мкм}$) после ТЭ оптич. плотность р-ра начинает увеличиваться за счет поглощения света избытком KMnO_4 или $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (рис., а). Если проводить Т. ф. $\text{Cu}(\text{I})$ р-ром этилендиаминатетрауксусной к-ты (ЭДТА), то при $\lambda = 260 \text{ мкм}$ значительно поглощает свет только продукт реакции — комплекс $\text{Cu} - \text{ЭДТА}$ (рис., б). При титровании бихромата железом (II) или мышьяком (III) (350 мкм) оптич. плотность исходного р-ра уменьшается и за ТЭ остается постоян-

ной (рис., в). Случаи *г*, *д*, *е*, *ж* встречаются значительно реже.

б) Титрование с индикатором проводят, когда ни одно из веществ А, Б, АБ не поглощает свет в интересующей области спектра; применяют такой индикатор (У), к-рый позволяет фотометрически определить ТЭ. Одним из видов таких индикаторов являются вещества, к-рые сами не поглощают свет, но образуют поглощающие свет соединения типа АУ, БУ или АБУ. В процессе титрования меняются количества этих соединений и оптич. плотность *р*-ра, что дает возможность определять ТЭ (рис., а—в). Так, при Т. ф. Fe (III) *р*-ром ЭДТА в качестве индикатора применяется салициловая кислота, с к-рой ион Fe³⁺ образует интенсивно окрашенный в фиолетовый цвет комплекс, имеющий максимум поглощения при $\lambda \sim 525$ мкм. При pH 2,4 этот комплекс менее устойчив, чем комплекс Fe³⁺ с ЭДТА; по мере титрования происходит постепенное обесцвечивание раствора, к-рое наступает полностью в ТЭ (рис., в). Кривая *а* получается, напр., при титровании малых количеств тория трилоном Б в присутствии Cu (II) как индикатора. При $\lambda = 260$ мкм сильно поглощает свет только комплекс Cu²⁺ с трилоном Б, прочность к-рого значительно меньше прочности комплекса Th⁴⁺ с трилоном Б. Поэтому светопоглощение остается постоянным до тех пор, пока не будет оттитрован весь торий и только после этого титрант дает соединение с медью и оптич. плотность раствора начинает расти по мере добавления избытка трилона Б. Кривые (*з*, *и*) являются типичным случаем, когда в ТЭ небольшой избыток рабочего *р*-ра производит резкое изменение pH, pM ($pM = -\lg [M]$, где *M* — концентрация определяемого катиона) или окислительно-восстановительного потенциала системы. Индикатор при этом меняет свою структуру, что сопровождается резким изменением окраски раствора, а следовательно, и резким изменением светопоглощения раствора. Напр., при Т. ф. малых количеств цинка трилоном Б в присутствии индикатора эриохрома черного Т удастся получить четкую кривую титрования (рис., *з* и *и*) и более точно, по сравнению с визуальным титрованием, определять ТЭ.

При Т. ф. используются все химич. реакции, встречающиеся в объемном анализе: нейтрализации, осаждения, окислительно-восстановительные реакции и особенно широко реакции комплексообразования (в первую очередь, с различными комплексонами). Титрование выполняется на специальных титриметрах, напр. ФЭТ-УНИИЗ, спектрофотометрах и фотоколориметрах (после нек-рых переделок) или на простых самодельных фильтр-фотометрах.

Т. ф. позволяет быстро, просто и с большой точностью (до 0,1—0,5% относительных) анализировать сильноокрашенные, мутные и очень разбавленные (до 10⁻⁵*M*) одно-, а в ряде случаев и двухкомпонентные *р*-ры. Абсолютные количества веществ, определяемых этим методом 1·10⁻¹—1·10⁻⁸ г. Применение фотоэлементов и др. приемников света, прошедшего через исследуемый *р*-р, позволяет получать объективные данные и проводить анализ как окрашенных, так и «бесцветных» *р*-ров, поглощающих свет в УФ- и ближней ИК-областях спектра. Т. ф. может быть легко автоматизировано.

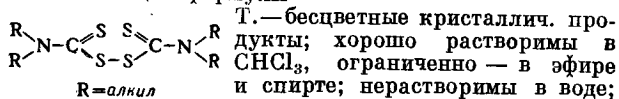
Лит.: Пешкова В. М., Ефимов И. П., Завод. лаб., 1959, 25, № 6, 678; Treatise on analytical chemistry, ed. I. M. Kolthoff, Pt. J. Elving, pt 1, v. 1, N. Y., 1959, p. 600; Gold R. F., Humel D. N., Analyt. Chem., 1954, 26, № 11, 1679; Healdridge J. B., Industr. Chemist, 1963, 39, № 1, 44; его же, Talanta, 1958, 1, № 4, 293; Столяров К. П., Новый метод микрофотометрического титрования веществ в ультрафиолетовых лучах, Л., 1963; Жданов А. К., Кашеваров С. С., Упрощенный фотометрический способ титрования, в сб.: Некоторые вопросы химической технологии и физико-химического анализа неорганических систем, Ташкент, 1963.

И. П. Калинкин.

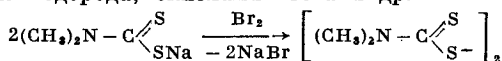
ТИТРОВАНИЕ КОНЕЧНАЯ ТОЧКА — см. Титриметрический анализ.

ТИТРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ — см. Стандартные титрованные растворы.

ТИУРАМЫ (тетраалкилтиурамдисульфиды) — соединения общей формулы



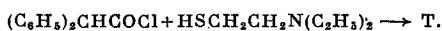
Т. — бесцветные кристаллич. продукты; хорошо растворимы в CHCl₃, ограниченно — в эфире и спирте; нерастворимы в воде; темп-ра плавления простейшего Т. — тетраметилтиурамдисульфида, часто наз. сокращенно «тиурамом», 146°. Т. обычно получают окислением диалкилдитиокарбаматов хлором, бромом, перекисью водорода, окислами азота и др.



Т. нашли широкое применение как ускорители вулканизации каучука (см. Вулканизации ускорители); с этой же целью иногда используют моно- и полисульфиды тетраалкилтиурамов. Нек-рые Т. применяют как фунгициды (напр., препараты на основе тиурама с торговыми названиями «помарсол», «тирам» и др.). Тиурам Е (тетраэтилтиурамдисульфид) является эффективным препаратом для лечения алкоголизма («антабус»).

В. Н. Фросин.

ТИФЕН (хлоргидрат β-диэтиламиноэтилового эфира дифенилтиоуксусной кислоты), мол. в. 363,96 (C₆H₅)₂CHCOSC₂H₅CH₂N(C₂H₅)₂·HCl — белый кристаллич. порошок; растворим в воде, лучше — в спирте, очень легко растворим в хлороформе, трудно — в ацетоне, практически нерастворим в эфире. При нагревании Т. с водой и последующем прибавлении *р*-ра FeCl₃ выпадают блестящие игольчатые кристаллы; при нагревании с HNO₃ и последующем прибавлении *р*-ра BaCl₂ образуется нерастворимый BaSO₄. Т. дает положительную реакцию на хлор-ион с AgNO₃. Количественное определение Т. основано на омылении его спиртовой щелочью с последующим извлечением дифенилуксусной к-ты эфиром из подкисленного водного *р*-ра и алкалиметрич. титровании ее по фенолфталеину. Т. получают взаимодействием хлорангидрида дифенилуксусной к-ты с диэтиламиноэтилмеркаптаном:

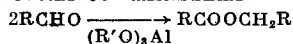


Т. — сильный спазмолитич. и сосудорасширяющий препарат, применяется при спазмах кровеносных сосудов, стенокардии, гипертонич. болезнях и др.

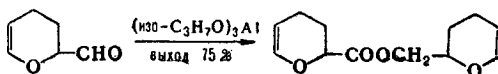
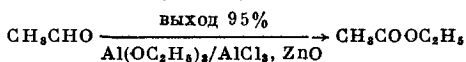
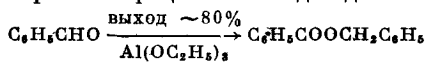
Лит.: Машковский М. Д., Либерман С. С., Советская медицина, 1951, № 1; Соколов И. В., там же, 1955, № 8.

Л. Н. Яхонтов.

ТИЩЕНКО РЕАКЦИЯ — диспропорционирование альдегидов с образованием сложных эфиров под действием алкоголятов алюминия:



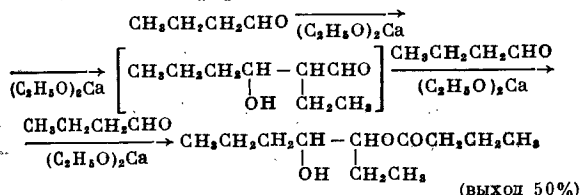
В Т. р., в отличие от Канниццаро реакции, можно вовлечь не только ароматич., но и алифатич., а также нек-рые гетероцикл. альдегиды:



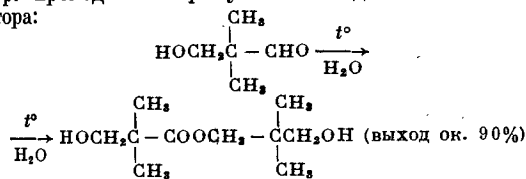
Обычно к альдегиду (иногда в растворителе) прибавляют алкогольат алюминия (3—5 мол. %); реакция заканчивается через несколько часов при комнатной

темпер. Сложный эфир выделяют перегонкой. Как правило, в качестве катализаторов Т. р. используют атилат, изопропилат и бутилат алюминия. Иногда для повышения выхода продукта реакции рекомендуются некоторые добавки к катализатору (AlCl_3 , ZnO , HgCl_2 , J_2 и т. п.).

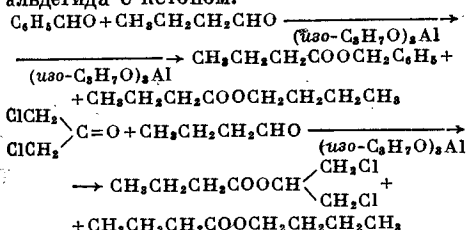
Основные побочные продукты при Т. р. в случае алифатич. альдегидов получаются в результате альдольной конденсации и последующих превращений альдоля. При использовании алколюлятов магния и кальция такие продукты становятся основными, а выход сложного эфира падает:



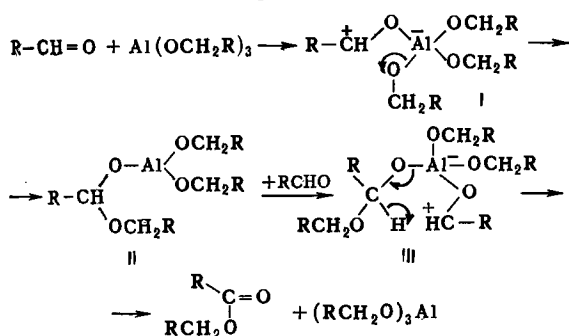
Применение алколюлятов натрия или калия в Т. р. вообще возможно лишь в случае ароматич. альдегидов (Кляйзен, 1887), т. к. алифатич. альдегиды при этом вступают в альдольную конденсацию. Присутствие воды, вызывающей гидролиз алколюлята алюминия, обычно вредно сказывается на Т. р. Однако иногда Т. р. проводят в присутствии воды и без катализатора:



В Т. р. можно вводить смесь двух альдегидов и даже смесь альдегида с кетоном:



Механизм Т. р. можно представить след. образом. Алколюлят алюминия образует с альдегидом комплекс (I), к-рый изомеризуется в алколюлят полуацетата (II) с перемещением алкоксильного остатка от алюминия к углероду. Образование нового комплекса (III) облегчает переход водорода в виде гидрид-иона, вследствие чего одна молекула карбонильного соединения окислится (полуацеталь превращается в сложный эфир), а другая — восстанавливается до спирта (в виде алколюлята алюминия, к-рый т. обр. регенерируется):

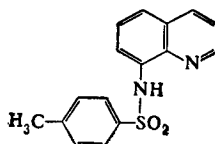


Т. р. используют для синтеза сложных эфиров. Реакция открыта В. Е. Тищенко в 1906.

Лит.: Houben-Weyl, Bd 8, Stuttgart, 1952, S. 557; Веккер Н., Einführung in die Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen, B., 1961, S. 283. Е. М. Рохлин.

ТОЗИЛ — краткое обозначение аниона *n*-толуолсульфокислоты, $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{O}^-$. В соответствии с этим эфиры *n*-толуолсульфокислоты $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{OR}$ наз. тозилатами (см. Толуолсульфокислоты).

8-ТОЗИЛАМИНОХИНОЛИН [8-(*n*-толуолсульфонилиамино)хинолин] $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$, мол. в. 298,35 —



белый порошок, растворим в водных р-рах щелочей и кислот, в спирте, ацетоне, хлороформе. При облучении УФ-светом порошок Т. люминесцирует желтым цветом, ацетоновый р-р люминесцирует голубым цветом. Получают Т. взаимодействием 8-аминохинолина с *n*-толуолсульфохлоридом в спиртовом р-ре в присутствии ацетата натрия. Применяют Т. как люминесцентный реагент для определения цинка и кадмия. Максимальное развитие люминесценции при взаимодействии с Zn (или Cd) наблюдается при pH 8,0—8,3. В этих условиях флуоресценция р-ра реагента из голубой (без Zn и Cd) переходит в зеленую в присутствии этих элементов. Флуоресценция сохраняется длительное время. Чувствительность 0,1 мкг Zn или Cd в 5 мл раствора. Внутрикомплексное соединение Т. с Zn или Cd извлекается хлороформом.

В указанных условиях другие катионы не мешают, если их содержание не превышает определяемого количества Zn или Cd. Алюминий даже в больших количествах, чем 500 мкг (5 мл), не мешает определению. Т. рекомендуется применять для люминесцентного определения суммарного содержания Zn и Cd в веществах высокой чистоты или после предварительного отделения Zn или Cd.

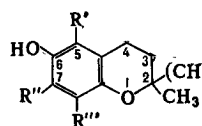
Лит.: Химические реактивы и препараты, М., 1961 (Тр. ИРЕА, вып. 3). И. П. Ефимов.

ТОКОФЕРОЛЫ (α -, β -, γ - и др.) — группа моно-, ди- и триметилпроизводных хромана (бензо- γ -дигидропирана), замещенных в положении 2 метильной группой и насыщенной изопреноидной боковой цепью из 16 углеродных атомов, а в положении 6 — гидроксильной группой. Т. — прозрачная маслянистая жидкость светлого-желтого цвета; нерастворимы в воде, хорошо растворимы в эфире, хлороформе, петролейном эфире, хуже — в безводном этиловом спирте и ацетоне. Т. устойчивы к нагреванию, минеральным к-там и сравнительно устойчивы к щелочам; неустойчивы к окислителям. Т. физиологически активны, относятся к витамину Е, способствуют нормальному развитию эмбрионов.

Важнейший природный представитель группы Т. — α -токоферол (5,7,8-триметилтокол) (I), имеет D-конфигурацию у асимметрич. атома углерода в положении 2 ядра хромана и у асимметрич. атомов положений 4' и 8' углеводородной боковой цепи; нек-рые константы D- α -Т.: d_{15}^{20} 0,953; n_D^{20} 1,5052; т. пл. 2,5—3,5°, т. кип. 225—230° (0,01 мм); иодное число 143; $[\alpha]_{D}^{25}$ $\pm 0,32^\circ$ ($c=14,2$, в спирте), $\lambda_{\text{макс}}$ 292 мкм (в спирте), $E_{1\%}^{1\text{см}}$ 71. Для колориметрич. определения α -Т. его количественно окисляют азотной к-той и по интенсивности образующейся красной окраски судят о наличии и количестве Т. Количественно α -Т. можно определить флуорометрически — по образованию красителя. Для анализа α -Т. применяют также полярографич. метод.

Физиологически наиболее активным является природный D- α -Т.; активность синтетич. рацемич. (по положению 2) α -Т. на 26% меньше. Активность ацета-

та D,L- α -Т. в 1,47 раза больше активности свободного рацемич. продукта. Другие Т. биологически менее активны, чем α -Т.; их активность от активности α -Т. составляет (в %): β -Т. (II) 40—50; γ -Т. (III) 8; ξ -Т. (IV) 80; δ -Т. (VII) 1.



- I α -Т.: $R'=R''=R'''=CH_3$
 II β -Т.: $R'=R''=CH_3$; $R'''=H$
 III γ -Т.: $R'=H$; $R''=R'''=CH_3$
 IV ξ -Т.: $R'=R''=CH_3$; $R'''=H$
 V ϵ -Т.: $R'=CH_3$; $R''=R'''=H$
 VI η -Т.: $R'=R''=H$; $R'''=CH_3$
 VII δ -Т.: $R'=R''=H$; $R'''=CH_3$

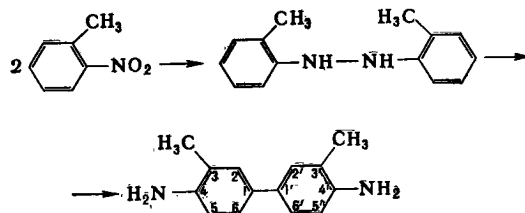
В природе Т. синтезируются только растениями. В масле зародышей пшеницы содержатся α - и β -Т., в масле зародышей кукурузы и хлопка содержится гл. обр. β - и отчасти α - и γ -Т.; δ -Т. выделен из масла зародышей бобов сои. Из природных растительных источников Т. выделяют методом омыления или молекулярной дистилляцией. Однако при этом получают концентраты, содержащие небольшой процент смеси Т. В чистом виде Т. значительно эффективнее получать синтетич. методами. D, L- α -токоферилацетат с выходом свыше 70% получают каталитич. конденсацией триметил-*n*-гидрохинона с фитилхлоридом или изофитилхлоридом (в присутствии трехфтористого бора или другого катализатора).

Потребность человека в витамине Е (D- α -токофероле) 10—25 мг в день; в лечебных целях его применяют в дозах до 1 г. Т. применяют для лечения мышечной дистрофии, как антиоксиданты для стабилизации препаратов витаминов А и D и для предохранения масел от прогоркания.

Лит. см. при ст. Витамины.
ТОЛАН (дифенилацетилен) $C_6H_5-C \equiv C-C_6H_5$, мол. в. 178,22 — бесцветные кристаллы; т. пл. 62,5°; т. кип. 170°/19 мм, 159—160°/10,5 мм; d_4^{20} 0,9657; теплота плавления 28,7 ккал/г; теплота горения 1738,2 ккал/моль ($p=const$); растворим в эфире и горячем спирте. Комплекс с 1,3,5-тринитробензолом, т. пл. 96°. Т. легко окисляется хромовым ангидри-

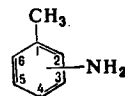
В. М. Березовский.

метильной и одной аминогруппе; известны, напр., Т. симметричные; *o*-Т. (ди-*o*-толидин, 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенил), т. пл. 129°; *m*-Т. (ди-*m*-толидин, 4,4'-диамино-2,2'-диметилдифенил), т. пл. 108—109°; *n*-Т. (ди-*n*-толидин, 5,5'-диамино-2,2'-диметилдифенил), т. пл. 96—98° и др. Первые два можно рассматривать и как замещенные бензидины. Т. — бесцветные кристаллы, хорошо растворимы в органич. растворителях, плохо — в холодной воде, несколько лучше — в горячей (в 100 г воды при 20° растворяется 0,015; *o*-Т. и 0,3 г при 100°). Т. — слабые основания, образуют соли, N-ацетильные производные, диазотируются; Т., являющиеся гомологами бензидина, легко окисляются с образованием окрашенных продуктов. Наиболее доступен *o*-Т., получаемый щелочным восстановлением *o*-нитротолуола:



o-Т. используется в произ-ве нек-рых азокрасителей (бензопурпурина 4Б, трипана синего и др.), в аналитич. химии для открытия и колориметрич. определения различных окислителей: Cl_2 , NO_3^- , NO_2^- , Au^{3+} , Cr^{6+} , Cu^{2+} , Co^{3+} , Hg^{2+} и др., а также для обнаружения HCN в воздухе.

ТОЛУИДИНЫ (моноаминотолуолы, толиламины) C_7H_9N , мол. в. 107,15 — аминопроизводные толуола; известны все 3 изомера Т. (*o*-, *m*-, *n*-). Их физич. свойства приведены в таблице.
 Т. хорошо растворимы в органич. растворителях, плохо — в воде (в 2/100 г воды при 20°: 1,69 *o*-Т. и 0,74 *n*-Т.); Т. летучи с водяным паром; при хранении на свету в присутствии воздуха постепенно темнеют. Т. обычно получают восстановлением нитротолуолов: в лабораторных условиях — Sn в HCl, в пром-сти

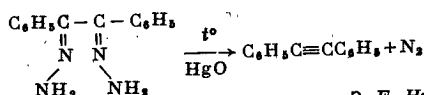


Изомер	Т. пл., °C	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	K^{25}	Хлоргидрат		N-ацетилтолуидин	
						т. пл., °C	т. кип., °C	т. пл., °C	т. кип., °C
<i>o</i> -	-24,4 (α , неуст.) -16,25 (β , уст.) -30,40	200,30/760; 81,4/10; 44/1	0,99843	1,57276	$3,5 \cdot 10^{-10}$	218—220	242,2	110,4	296
<i>m</i> -	-30,40	203,40/760; 82,0/10; 41/1	0,98912	1,56859	$5,5 \cdot 10^{-10}$	228	249,8	65,5	303
<i>n</i> -	44,5—45,0*	200,55/760; 81,8/10; 42/1	0,9538 (59,1°)	1,55324 (59,1°)	$1,48 \cdot 10^{-9}$	243	257,5	146—147	307

* Кристаллогидрат с 1 мол. H_2O , т. пл. +43,75°.

дом до бензойной к-ты, присоединяет хлор с образованием тетрахлордифенилэтана, восстанавливается до *цис*-стильбена или дибензила; при кипячении с разб. серной к-той превращается в дегидробензин.

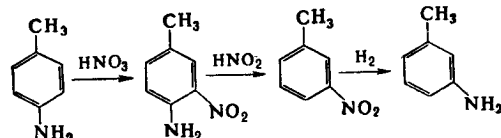
Синтезируют Т. дегидрогалогенированием стильбендигалогенидов или термич. разложением дигидразона бензила:



Э. Е. Нифантьев.

ТОЛИДИНЫ (дитолидины, диаминотолилы) $C_{14}H_{18}N_2$, молекулярный вес 212,28 — замещенные дифенилы, содержащие в каждом фенильном остатке по одной

Fe в HCl и др. *m*-Т. можно синтезировать из *n*-Т.



o- и *n*-Т. могут быть получены также изомеризацией N-метиланилина в присутствии HCl.

Химич. свойства Т. сходны со свойствами анилина; они образуют соли, легко окисляются, диазотируются. Диазосоли Т. используют в произ-ве нек-рых промышленных азокрасителей; Т. легко вступают в реакции электрофильного замещения; замещающие груп-

пы при этом последовательно направляются в положения 5 и 3 (*о*-Т.), 3 и 5 (*п*-Т.), 6, 2 и 4 (*м*-Т.); *п*-Т. применяют для синтеза сернистых, т. наз. примулиновых, красителей. Т. используют также в производстве трифенилметановых, тиазиновых и нек-рых др. красителей. Т. нашли нек-рое применение в органич. синтезе, напр. при получении толунитрилов, *толуиловых кислот*, химически чистых крезолов; *м*-Т., кроме того, служит для определения нитритов; *о*-Т. и *п*-Т. — для колориметрич. определения свободного Cl_2 и H_2O_2 и т. д.

Физиол. действие Т. сходно с действием анилина. Наиболее токсичным является *п*-Т. Предельно допустимая концентрация паров его в воздухе 0,005 мг/л. В. Н. Фросин.

ТОЛУИЛЕНДИАМИНЫ (диаминотолуолы) $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, мол. в. 122,17 — органич. основания, более сильные, чем анилин; известны все 6 изомеров.

Положение аминогрупп	Т. пл., °С	Т. кип., °С
2,3	63—64	255
2,4	99	283—285 ^а 148—150/8 мм 273—274
2,5	64	—
2,6	106	—
3,4	89—90	265
3,5 ^б	—	283—285

^а По другим данным 292°. ^б Жидкость.

Т. неокрашены (окисляясь на воздухе, темнеют), хорошо растворимы в спирте, эфире и в воде.

Т. образуют устойчивые соли (обычно хорошо растворимые в воде) с одной или двумя молекулами к-ты. Химич. свойства Т. зависят от положения аминогрупп. *о*-Т. образуют циклич. продукты конденсации; так, 3,4-Т. с формальдегидом в слабокислой среде превращается в 1,6-диметилбензимидазол. Для качественного и количественного определения *о*-Т. используют их способность образовывать с фенантренином труднорастворимые феназины. *м*-Т. легко вступают в ассоциацию с ароматическими диазосоединениями, используемыми при синтезе *азокрасителей*; *о*- и *п*-Т. сочетаются с трудом и разлагают диазосоединения. Для 2,5-Т. характерно образование при осторожном окислении *п*-хинондиимина, гидролиз к-рого приводит к *п*-толухинону, а взаимодействие с ароматич. аминами и фенолами — соответственно к *индаминам* и *индофенолам*.

Диазотирование Т. протекает также различно: 2,4-Т. в разб. к-тах дает смесь моно- и бисдиазониев, тогда образующих с еще имеющимся в р-ре 2,4-Т. смесь моно- и дисазокрасителей коричневого цвета; реакция служит для обнаружения 2,4-Т. Чистое бисдиазосоединение получают из 2,4-Т., действуя большим избытком HNO_2 в сильнокислой среде. При диазотировании 2,5-Т. в слабокислых р-рах в реакцию вступает одна из аминогрупп; бисдиазосоединение получается только в конц. к-тах (H_2SO_4 , H_3PO_4). *о*-Т. с азотистой к-той образуют азамидотолуолы (метилбензо-1,2,3-триазолы); так, 3,4-Т. дает 5-метилбензотриазол.

Получают 2,4-Т. восстановлением 2,4-динитротолуола железом в присутствии электролитов (см. *Бешана восстановление*) или каталитич. гидрированием. 2,5-Т. получают восстановлением 2-амино-5-нитротолуола или при восстановлении 2',3-диметил-4-аминоазотолуола. В последнем случае образуется смесь 2,5-Т. с *о*-толуидином, используемая для получения азинового красителя — сафранина.

2,4-Т. применяют при произ-ве азокрасителей, а в смеси с 2,6-Т., получаемой восстановлением техн. динитротолуола, — для синтеза *изоцианатов*.

2,4- и 2,5-Т. используют для оксидационного крашения меха.

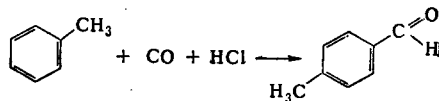
Т. токсичны, вызывают экзему, астму, поражение печени и являются ядами крови; предельно допустимая концентрация 2,4-Т. в воздухе 0,002 мг/л. М. А. Чекалин.

ТОЛУИЛОВЫЕ АЛЬДЕГИДЫ (метилбензойные альдегиды, метилбензальдегиды) $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(=\text{O})\text{H}$,

мол. в. 120,14 — три изомера, различающиеся положением заместителей в бензольном кольце, *о*-, *м*- и *п*-Т. а. Все Т. а. — бесцветные, сильно преломляющие жидкости с различными оттенками запаха горького миндаля; плохо растворимы в воде, хорошо — в спирте, эфире, ацетоне. Физич. свойства Т. а. и их производных приведены в таблице.

Свойства	Изомеры		
	<i>орто</i>	<i>мета</i>	<i>пара</i>
Т. кип., °С/мм . . .	195/747 90/20	199/760 93—94/17	204—205/760 106/10
d_4^{20}	1,0386/19°	1,0189/21°	1,0194/16,7°
n_D^{20}	1,5485	1,5415	1,5484
Т. пл., °С: семикарбазона н-нитрофенил- гидразона . . .	212 222	200 223—224	234° (215°) 198
оксима	48—49	—	77—78

Т. а. обладают всеми свойствами ароматич. альдегидов. *п*-Т. а. синтезируют по методу Гаттермана — Коха (см. *Гаттермана — Коха реакция*):



Для получения Т. а. используют также реакцию хлорметилтолуолов с уротропином (см. *Соммле реакция*), восстановление хлорангидридов толуиловых к-т (см. *Розенмунда реакция*), частичное электрохимич. окисление ксилолов.

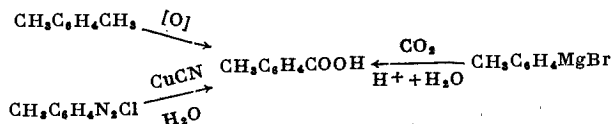
Т. а. используют для синтезов нек-рых органич. соединений. *п*-Т. а., обладающий более приятным, чем бензальдегид, запахом горького миндаля, находит применение в парфюмерии. Э. Е. Нифантцев.

ТОЛУИЛОВЫЕ КИСЛОТЫ (метилбензойные кислоты) $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$, мол. в. 136,14 — известно три изомера — *о*-, *м*- и *п*-Т. к. Все Т. к. — бесцветные кристаллы; ограниченно растворимы в воде, хорошо — в спирте, эфире, хлороформе.

Свойства	Изомеры		
	<i>орто</i>	<i>мета</i>	<i>пара</i>
Т. пл., °С	107	111,7	178—178,5
Т. кип., °С/мм . . .	258,5—259,5	263/760	274—275/760
$d_4^{114,5}$	1,0621/114,6	1,0543	—
К в воде при 25° . .	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$5,14 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$
Теплота образов. ккал/моль	921,4	928,5	923,2
Растворимость в воде (г/100 г): при 25°	0,1182	0,098	0,0345
при 100°	3,0	2,0	1,16

Для получения Т. к. используют окисление ксилолов или метилалкylбензолов (цимол) азотной к-той, хромовым ангидридом или перманганатом калия

и др. методы:



Т. к. используют в синтезах, м-Т. к. применяют в аналитич. химии для отделения стронция от кальция.

Э. Е. Нифантцев.

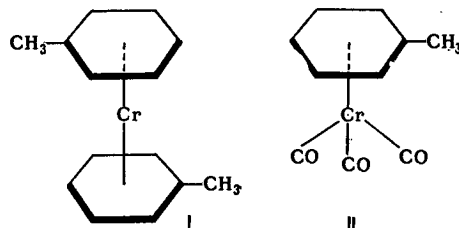
ТОЛУОЛ (метилбензол) C_7H_8 , мол. в. 92,134 — бесцветная подвижная горючая жидкость, напоминающая по запаху бензол; т. пл. —94,99°; т. кип. 110,625°; dt/dp 0,0463 (760 мм рт. ст.); d_4^{20} 0,86694; n_D^{20} 1,49693; $t_{\text{крит.}}$ 320,8°; $R_{\text{крит.}}$ 40 ат; теплотемкость C_p 0,4041 кал/г·град (20°); теплота сгорания жидкого Т. до жидкой воды и CO_2 (газ) 934,50 ккал/моль; вязкость 0,5866 сантипуаз (20°); поверхностное натяжение 28,53 дин/см (20°); пределы взрываемости с воздухом 1,27—7,0 об. %; т. воспл. 552°; т. всп. 4,4°; диэлектрич. проницаемость 2,24 (20°). Т. смешивается во всех отношениях с углеводородами, галогеналкилами, эфирами, ацетоном, этанолом. При 22° в 1 кг воды растворяется 0,492 г Т.; в свою очередь, 1 кг Т. растворяет 0,526 г воды.

Т. встречается в нек-рых нефтях, содержится в продуктах пиролиза многих органич. веществ, напр. в кам.-уг. смоле и коксовом газе, в продуктах термич. переработки нефти, в сланцевом масле. В пром-сти Т. выделяют ректификацией из кам.-уг. смолы, из продуктов каталитического риформинга бензинов, а также пиролиза нефтяных фракций и газов. Т. образуется при дегидроциклизации гептанов (см. *Ароматизация*), каталитическим или термическим деметилированием ксиолов под давлением H_2 и др. способами.

Т. термически весьма устойчив; при пиролизе в жестких условиях из него образуется сложная смесь углеводородов (бензола, дитолилов, нафталина, антрацена). Радиолит Т. дает дитолилы, бензилтолил, дибензил и продукты их дальнейшей деструкции. Каталитич. гидрированием Т. (Ni, Pt и др.) при 100—300 ат и 100—200° в жидкой фазе или при атмосферном давлении и 110—180° в газовой фазе получают метилциклогексан. При 500—700° и под давлением водорода (40—60 ат) деметилированием из Т. в промышленности получают бензол. Каталитическим окислением Т. получают бензиловый спирт, бензальдегид, бензойную кислоту, малеиновый ангидрид. При действии на Т. галогенов на свету при повышенной температуре происходит замещение от одного до трех атомов водорода в метильной группе Т. Так, при хлорировании получают бензилхлорид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, бензальхлорид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ и бензотрихлорид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$.

Атом водорода в метильной группе Т. может быть замещен щелочным металлом (см. *Металлирование*) реакцией с алкилметаллами или (с меньшим выходом) действием металлич. К или Na. Под влиянием Fe, P, S, FeCl_3 , AlCl_3 и др. при комнатной темп-ре галогены замещают атомы водорода в ядре Т.; при этом образуется в основном *n*-изомер, в меньшем количестве *o*-изомер, иногда немного *m*-изомера. Т. легко сульфировается; при этом образуется 75% *para*-толуолсульфокислоты, 19% *ortho*- и 6% *meta*-изомера. При нитровании Т., к-рое проходит легче, чем у бензола, образуются последовательно изомерные моно- и динитротолуолы; в конечной стадии получается 2, 4, 6-тринитротолуол («тротил»). Для Т., подобно другим ароматич. соединениям, известны π -комплексы с хромом, молибденом и другими переходными металлами типа

«сэндвичевых» (I) или с трикарбонилем хрома — типа «эоничных» (II):



Т. окисляется нек-рыми бактериями (напр., *B. bensoli*) и тормозит жизнедеятельность многих других микроорганизмов.

В технике Т. широко применяется как сырье химич. произ-в (для получения *капролактама*, в анилинокрасочной и фармацевтич. пром-сти и др.), его используют как высокооктановый компонент авиационных и автомобильных бензинов (октановое число Т. 112); Т. служит растворителем в произ-ве нек-рых пластмасс, смол, лаков, типографских красок, в резиновой пром-сти.

Т. обладает слабым наркотич. действием и в меньшей степени, чем бензол, действует на нервную систему и на органы кроветворения. Предельно допустимая концентрация паров Т. в воздухе 0,05 мг/л; наивысшая переносимая в течение 8 часов концентрация 0,75 мг/л; при этой концентрации появляется раздражение слизистых оболочек глаз и дыхательных путей.

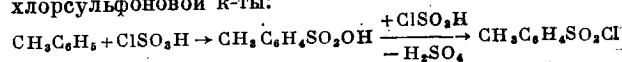
Лит.: Kirk, в. 14, N. Y., 1955. М. И. Розенгарт. **ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ** (метилбензолсульфокислоты) $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3$, мол. в. 172,20, *n*- и *o*-Т. — бесцветные гигроскопич. кристаллы; м-Т. — жидкость; Т. растворимы в воде и спирте, нерастворимы в эфире. По силе кислотности они сравнимы с серной к-той. Практич. значения имеют *n*-Т. и нек-рые производные *n*-Т. и *o*-Т.

n-Толуолсульфокислота (4-метилбензолсульфокислота), т. пл. 35°, т. пл. моногидрата 104°. *n*-Т. обычно получают сульфированием толуола конц. H_2SO_4 при 170°.

Сульфирование толуола при более низких темп-рах приводит к смеси *n*-, *o*- и *m*-Т., соотношение к-рых зависит от темп-ры:

Темп-ра реакц., °C	Моноизомеры Т., %		
	<i>n</i> -	<i>o</i> -	<i>m</i> -
0	52,3	45,2	2,5
35	61,4	33,3	5,3
100	72,5	17,4	10,1

Нагревание водных растворов *n*-Т. при 186° в присутствии минеральной к-ты приводит к расщеплению на толуол и серную к-ту; гидролиз *o*- и *m*-Т. протекает соответственно при 188° и 155°. При окислении (напр., KMnO_4) *n*-Т. превращается в *n*-сульфобензойную к-ту; сплавление солей *n*-Т. с щелочами дает *n*-крезол, с KCN — *n*-толуонитрил. Нагревание *n*-Т. с PCl_5 при 200—210° (ее Na-соли при 110—120°) приводит к *n*-толуолсульфохлориду (хлористому тозилу). Хлорангидрид *n*-Т., $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$, мол. в. 190,64, бесцветные кристаллы; т. пл. 69°, т. кип. 145—146°/15 мм, нерастворим в воде, растворим в спирте, эфире, бензоле; получают действием на толуол избытка хлорсульфоновой к-ты:



На холоду образуется смесь хлорангидридов, состоящая из 60% *n*- и 37% *o*-изомера, при 70–80° образуется 95% *n*-изомера; последний легко восстанавливается, напр. амальгамой Na в абсолютном эфире или Zn-пылью в воде при 40–70° в *n*-толуолсульфиновую к-ту и в более жестких условиях — в *n*-тиокрезол. Тозилхлорид является исходным продуктом для синтеза многих производных *n*-Т.: амида, хлорамина-Т., дихлорамина-Т., эфиров, гидразида и др.

Эфиры *n*-Т. (тозилаты) $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OR}$ готовят из тозилхлорида и спиртов в присутствии щелочи; тозилаты широко применяют как алкилирующие средства; $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_3$ — мол. в. 186,22; бесцветные кристаллы; т. пл. 28–29°, т. кип. 161°/10 мм, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, т. пл. 32–33°, т. кип. 173°/15 мм, нерастворимы в воде, легко растворимы в спирте, эфире, бензоле.

Амид *n*-Т. $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$, мол. в. 171,22 — бесцветные кристаллы; т. пл. 137,5° (безв.); плохо растворим в воде и эфире, растворим в спирте, обладает слабыми кислотными свойствами: образует Na-соль, к-рая действием гипохлоритов превращается в т. наз. хлорамина-Т. (см. *Хлорамины*), применяемый как дезинфицирующее и отбеливающее средство. Гидразид $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNH}_2$, мол. в. 186,23 — бесцветные кристаллы, т. пл. 112°; используют для идентификации сахаров, напр. глюкозы.

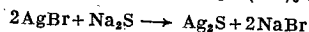
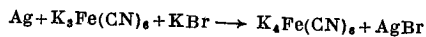
o-Толуолсульфокислота (2-метилбензолсульфокислота) — расплывающиеся на воздухе кристаллы; образует дигидрат; при нагревании до 140–150° превращается в *n*-Т. Амид *o*-Т., т. пл. 158,2°, плохо растворим в воде и эфире, растворим в спирте; получают из водного NH_3 и хлористого тозила; применяется в произ-ве *сахарина*.

ж-Толуолсульфокислота (3-метилбензолсульфокислота) — жидкость; образуется в незначительных количествах при сульфировании толуола; получают из 4-аминотолуол-3-сульфокислоты через диазосоединение. Хлорангидрид *ж*-Т., т. пл. 33°, амид *ж*-Т., т. пл. 183°.

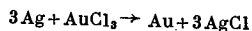
Толуол-2,4-дисульфокислота $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})_2$, мол. в. 252,27 — промежуточный продукт в произ-ве нек-рых красителей. Важнейшие производные: дихлорангидрид, т. пл. 56°; диамид, т. пл. 190–191°.

Лит. см. при ст. *Сульфокислоты и Сульфирование органических соединений*. В. Н. Фросин.

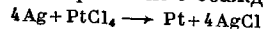
ТОНИРОВАНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОЕ (вирирование) — превращение черно-белого серебряного изображения в окрашенное для достижения художественного эффекта или повышения плотности и контрастности изображения. Т. ф. осуществляют: а) переводом серебра в окрашенное соединение, заменой серебра другим металлом или осаждением на серебре соединений др. металлов; б) окраской серебра красителями; в) изменением дисперсности серебра. Наиболее широко применяют сульфидное Т. ф. Изображение сначала отбеливают р-ром окислителя, напр. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, и галогенида щелочных металлов (KBr, NaBr). Полученный AgBr переводят в Ag_2S обработкой в р-ре Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или органич. серусодержащих соединений, напр. тиокарбамида:



Сульфидное тонирование дает оттенки изображения от пурпурно-коричневого до желто-коричневого (тон сепии). При замене серебра др. металлом или осаждении на серебре соединений др. металлов применяют соли Fe, Au, U, Pb, Ni, Sn, V, W, Co, Sb, напр. при тонировании золотом применяют хлорное золото:



Тонированное изображение состоит из частичек золота, осажденного на серебре. Хлорная платина вирирует серебряное изображение с осаждением платины:



Соли палладия, иридия и родия очень сходны в отношении фотографич. действия с солями платины. При тонировании серебряных изображений солями урана получают оттенки от коричневых до кирпично-красных. Сульфат меди в сочетании с феррицианидом калия тонирует серебряное изображение в оттенки от коричневого до красного.

При тонировании солью свинца $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$, сульфидами и хроматами получают черные или желтоватые тона. Соли ванадия дают изображения от желтых до оранжевых; соли железа и молибдена — синее изображение.

Цветовой оттенок получаемого тонированного изображения зависит от дисперсности серебра, темп-ры тонирующего р-ра, продолжительности обработки.

Т. ф. красителями основано на превращении серебра в соединение (протраву), адсорбирующее краситель. Серебро переводят в ферроцианид серебра, а затем погружают отпечаток в водный р-р основного красителя, к-рый адсорбируется ферроцианидом серебра и не окрашивает желатины. При протравливании применяют также иодицы, тиоцианиды, сульфиды.

Так как тон изображения заметно зависит от размеров и строения частиц серебра, то для изменения оттенков изображения используют различные проявители, а также вводят в эмульсии вещества (производные имидазола, тетразола, напр. 1-фенил-5-меркапто-тетразол), адсорбирующиеся на кристаллах галогенида серебра и т. обр. влияющие на дисперсность серебра проявленного изображения.

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

ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ — см. *Химические источники тока*.

ТОПЛИВО — горючие вещества, основной составной частью к-рых является *углерод*, применяемые с целью получения при их сжигании тепловой энергии, а также как сырье в химич. пром-сти. Наиболее широко используют след. природные Т.: *угли каменные, угли бурые, нефть, газы природные горючие, сланцы горючие, торф, древесину*, растительные отходы. Все эти Т., за исключением двух последних, относятся к горючим биогенным ископаемым (см. *Ископаемое твердое топливо*). В них сосредоточена основная часть активного углерода планеты (более 90%, остальное в живых организмах). За счет сжигания перечисленных Т. получают сейчас ок. 98% всей потребляемой энергии. Пром-сть органич. синтеза почти полностью базируется на сырье, полученном из Т.

В последнее время, в связи с развитием новых отраслей техники, термин «Т.» стали применять в более широком смысле и распространять на все материалы, служащие источником энергии. Их названия, как правило, употребляются с прилагательным, характеризующим природу или назначение данного специального Т. (ядерное Т., металлургическое Т., ракетное Т. и др.). Эти специальные виды Т. в данной статье не рассматриваются.

Т. по агрегатному состоянию делятся на твердые, жидкие и газообразные; по происхождению — на природные (уголь, сланцы, нефть, природный газ и др.) и искусственные, получаемые в результате переработки природных Т. К искусственным Т. относятся такие важные продукты, как *кокс* для доменных печей, *моторные топлива* для двигателей внутреннего сгорания, *газ коксовый* и генераторный и др.

Свойства Т. в значительной степени определяются их химич. составом. Последний принято записывать, отмечая соответствующими буквами содержание в нем элементов С, Н, О, N, S. Для содержания золы и влаги приняты соответственно обозначения А и W. Индексы наверху показывают, к какому Т. относятся

данные анализа: р — к рабочему, с — к сухому, г — к горючей массе и о — к органич. массе Т. Так, обозначение Сг — 91,0 значит, что горючая масса данного топлива содержит 91 вес. % углерода.

Основным свойством Т. при его использовании для получения тепловой энергии является его *теплота сгорания* Q (теплотворная способность) — количество тепла, к-рое можно получить из единицы веса или объема данного Т. Индексами «н» и «в» отмечают соответственно низшую и высшую теплоту сгорания. Различие между высшей и низшей теплотой сгорания состоит в том, что в высшую теплоту сгорания «в» входит также теплота конденсации водяного пара в продуктах сгорания; в низшую теплоту сгорания «н» эта величина не входит.

Для сопоставления разных видов Т. и суммарного учета его запасов принята единица учета — *у с л о в н о е т о п л и в о*, т. е. Т., имеющее теплоту сгорания, равную 7000 ккал/кг. Теплоту сгорания относят к единице веса (для твердых и жидких Т.) или к единице объема (для газообразных Т.). Существенное значение для оценки Т., особенно при их использовании для всех видов транспортных двигателей, имеет *энергоемкость* Т., т. е. количество потенциальной тепловой энергии, заключающейся в единице объема данного Т. Наиболее энергоемки жидкие Т. и топливные суспензии. Средние составы твердых, жидких и газообразных Т. см. *Ископаемое твердое топливо, Нефть и Газы природные горючие*.

Ниже приводятся некие сравнительные данные для различных Т., характеризующие последние по запасам в них энергии (с учетом КПД) и косвенно отражающие их абсолютные запасы.

Вид топлива	Мировые запасы, млрд. кг-ч	Вид топлива	Мировые запасы, млрд. кг-ч
Торф	480·10 ³	Газ природный	80·10 ³
Угли бурые . . .	5,8·10 ⁴	Нефть	223·10 ³
Угли каменные	30·10 ⁴	Древесина (годовой прирост)	200·10 ³
Сланцы горючие	700·10 ³		

Для сравнения приводятся данные о мировых запасах др. видов энергии (млрд. кг-ч/год): солнечная энергия 150·10⁶; энергия ветра 150·10³; энергия приливов и отливов 70·10⁶; энергия рек 23·10³. Запасы тяжелого ядерного Т. (типа уранового) и легкого ядерного Т. (типа дейтериевого) практически безграничны; технич. использование последнего еще не разработано.

Т.с каждым годом все в большей степени применяют как сырье для химич. пром-сти. В большинстве используемых методов химич. переработки Т. совмещается получение обогащенных, обладающих специальными качествами, искусственных Т. с одновременным получением химич. продуктов, являющихся сырьем для химич. пром-сти. До недавнего времени такие продукты рассматривались как побочные при переработке топлив, но в последние годы значение их возросло настолько, что возникают специальные отрасли переработки природных Т. в химич. сырье; ассортимент топливных продуктов, используемых в химич. пром-сти, непрерывно расширяется. Специальное значение приобретает и использование минеральной части Т. для произ-ва вяжущих, извлечения редких элементов и др.

Основными процессами химич. переработки топлив являются: перегонка без разложения (см. *Перегонка нефти* и др.); термохимич. обработка (см. *Коксование, Полукоксование, Крекинг, Пиролиз*); газификация (см.

Газификация твердых топлив, Газификация жидких топлив; Гидрогенизация деструктивная); гидролиз (древесины и др. растительных материалов) и др.

Размеры относительного расхода Т. не совпадают с размером их относительных запасов (см. выше). Тенденция преим. увеличения расхода природного газа и нефти, по сравнению с углем (запасы к-рого превышают 95% от запасов ископаемых углеродных Т.), вытекает из большей их экономичности (относительная простота добычи, транспорта, хранения и использования). Увеличение в топливном балансе и балансе сырья для химич. пром-сти доли нефти и газа позволяет увеличить темпы развития этих отраслей народного хозяйства и уменьшить связанные с этим трудовые затраты. При современном и все растущем размере их расхода ресурсов нефти и газа может хватить на значительно меньший срок, чем ресурсов угля. Поэтому необходимо углубленное исследование перспективных путей удовлетворения нужд химии и энергетики за счет использования твердых Т. Новейшими направлениями топливпереработки является изучение путей энерго-технологич. использования Т., кооперирования процессов переработки твердых и жидких Т., соединения процессов добычи топлив с их переработкой и др.

Лит.: Попов И. В., Томашпольский Л. М., Топливо-энергетическая база мировой социалистической системы, М., 1964; Общая химическая технология, под ред. С. И. Вольфовича, т. 1, М.—Л., 1952. Д. Д. Зыков.

ТОПОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ДИАГРАММЫ — отдел физико-химич. анализа, изучающий общий строй химич. диаграмм, т. е. общие черты того или иного типа химич. диаграмм. Т. х. д. противопоставляет *метрике химической диаграммы*, к-рая имеет целью установление количественных соотношений между элементами химич. диаграммы, а следовательно, и между величинами свойств и составом системы (см. *Физико-химический анализ*).

Согласно Т. х. д., всякая химич. диаграмма представляет собой комплекс (совокупность) геометрич. элементов (точек, линий, поверхностей и т. д.), каждый из к-рых, согласно *соответствия принципу*, отвечает определенной *фазе* или определенной совокупности фаз, находящихся в равновесии. Из этого комплекса можно выделить прежде всего ту его часть, к-рая изображает состав системы, т. н. диаграмму состава. Эта часть для независимых систем, т. е. систем, в к-рых не могут идти реакции замещения или вытеснения, представляет собой симплекс — фигуру, идя по сторонам или ребрам к-рой, нельзя перейти от любой данной вершины к любой другой, не заходя в к-л. промежуточные (т. о., в симплексе нельзя провести диагональные сечения). Диаграммой состава однокомпонентной системы является нульмерный симплекс (точка), двойной — одномерный (отрезок прямой), тройной — двухмерный (треугольник), четверной — трехмерный (тетраэдр), и т. д. Диаграмму состава независимых систем называют координатным симплексом. Для взаимных систем, т. е. систем, в к-рых может идти реакция обмена или вытеснения, диаграмма состава представляет собой более сложный комплекс, к-рый можно разложить на два или более симплекса. В диаграммах состояния гетерогенных систем, кроме координатного симплекса, имеется еще часть, к-рая носит название фазового комплекса; эта часть состоит из геометрич. элементов (точек, линий, поверхностей и т. д.), изображающих состояния фаз, образующих данную систему. Кроме диаграммы состава и фазового комплекса, в диаграммах состояния имеются еще соединяющие их элементы. Эти элементы вместе с диаграммой состава образуют т. н. координатный остов. Таким образом, диаграмма состояния гетерогенной системы состоит из координатного остова и фазового комплекса.

На рис. 1 изображена диаграмма конденсированного состояния двойной системы с эвтектикой. Здесь AB — координатный симплекс, A_1ABB_1 — координатный остов, A_1EB_1 — фазовый комплекс, состоящий из эвтектич. точки E и двух ветвей (EA_1 и EB_1) кривой ликвидуса. На рис. 2 изображена диаграмма (пространственная) состояния тройной системы с эвтектикой, а на рис. 3 — ее проекция на плоскость диаграммы состава (т. н. плоская диаграмма состояния). Треугольник ABC — координатный симплекс, к-рый с вертикальными ребрами и гранями трехгранной призмы образует координатный остов; три же пересекающиеся поверхности $A_1E_1E'E'_2$, $B_1E_1E'E'_3$, $C_1E_2E'E'_3$ образуют фазовый комплекс. На плоской диаграмме (рис. 3) соединительные элементы сливаются с ограничением координатного симплекса (точки A , B , C и стороны треугольника AB , AC , BC) и поэтому координатный остов здесь не отличается от координатного симплекса, а фазовый комплекс об-

Рис. 1. Диаграмма конденсированного состояния двойной системы с эвтектикой.

разован тройной эвтектикой E , тремя пограничными кривыми EE_1 , EE_2 , EE_3 и тремя полями AE_1EE_2 , BE_1EE_3 и CE_2EE_3 .

Из задач, решаемых Т. х. д., можно указать на разбиение соединительными прямыми диаграммы состояния системы, в к-рой образуется химич. соединение, на более простые диаграммы. Т. х. д. разработана гл. обр. Н. С. Курнаковым.

Лит.: Курнаков Н. С., Введение в физико-химический анализ, 4 изд., М.—Л., 1940; его же, Избранные труды, т. 1, М., 1960; Аносов В. Я. и Погодин С. А., Основные начала физико-химического анализа, М.—Л., 1947.

Рис. 2. Пространственная диаграмма состояния тройной системы с эвтектикой.

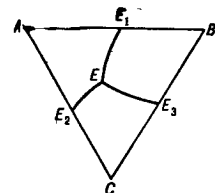


Рис. 3. Плоская диаграмма состояния тройной системы с эвтектикой.

В. Я. Аносов.

ТОПОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ — химич. реакции, происходящие в твердой фазе, при к-рых процесс локализован на границе раздела твердое исходное вещество — твердый продукт реакции.

Примеры Т. р. представляют: дегидратация кристаллогидратов (твердые фазы — кристаллогидрат и обезвоженный продукт), окисление металлов (твердые фазы — металл и окисел металла) и т. д. Название «топохимические» было предложено в 1918 Кольшутером и в буквальном переводе означает: реакции, протекание к-рых связано с определенным местом в кристалле (от греч. «тоπος» — место). Основные черты Т. р. в значительной мере определяются тем, что реагирующие атомы, молекулы или ионы, образующие кристалл, жестко закреплены в узлах кристаллич. решетке и лишены той подвижности, к-рой они обладают в газовой и жидкой фазах. Реакционная способность атомов или ионов в сильной степени зависит от того, в каком месте кристалла они находятся (в объеме, на поверхности грани, на ребре кристалла, на его вершине или на пороге дислокации). В связи

с этим, при Т. р. существенное значение приобретает реальная структура кристалла, связанная с наличием в кристалле различного рода дефектов (см. Дефекты структуры), а образующийся при реакции твердый продукт, находясь в контакте с непрореагировавшим исходным веществом, может оказывать на скорость реакции каталитич. влияние, сила к-рого зависит от состояния продукта реакции. Благодаря тому, что при Т. р. допустимо лишь минимальное перемещение реагирующих частиц, очень часто продукт реакции сохраняет внешнюю форму кристаллов исходного вещества.

Большое число Т. р., их разнообразие и сложность многих из них явились причиной многочисленных попыток их классификации. Предложенные схемы классификации учитывают три основные стороны процесса: а) особенности, связанные с физич. характеристикой исходных веществ и продуктов реакции; б) химизм отдельных процессов, составляющих Т. р.; в) специфич. черты их кинетики. Эти схемы не исключают друг друга, а отражают разные стороны одного и того же явления.

Так как Т. р. локализованы в пределах межфазовой поверхности, скорость процесса пропорциональна величине этой поверхности S в каждый данный момент времени. Обычно Т. р. начинаются на отдельных точках внешней (или внутренней) поверхности кристалла, характеризующихся повышенной химич. активностью. Результатом этого является образование реакционных ядер, за счет роста к-рых происходит дальнейшее развитие реакции. На этой стадии Т. р. S является суммой зон, образованных всеми реакционными ядрами, возникшими ко времени t :

$$S = \int_0^t \Phi(t, y) \left[\frac{dN}{dt} \right]_{t=y} dy,$$

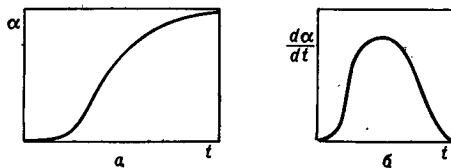
где $\Phi(t, y)$ — функция, определяющая величину реакционной зоны по времени t для ядра, возникшего

в момент y [в общем виде $\Phi(t, y) = \sigma \int_y^t y(x) dx$], а $\frac{dN}{dt}$ — изменение числа ядер во времени.

Начиная с определенного момента времени, растущие ядра начинают сливаться, величина реакционной зоны, достигнув максимального значения, начинает сокращаться. Скорость Т. р. для этой стадии процесса описывается выражением, отражающим сокращение реакционной зоны по ходу процесса. Если, напр., в результате слияния зародышей образуется реакционная зона сферич. формы, то скорость процесса хорошо описывается уравнением сокращающейся сферы:

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = kt.$$

Соответственно изменению реакционной зоны по ходу Т. р. зависимость от времени доли прореагировавшего вещества и скорости реакции выражается кривыми, показанными на рисунке.



а — зависимость доли прореагировавшего вещества α от времени t ; б — зависимость скорости реакции $d\alpha/dt$ от времени t .

Особенностью автокатализа при Т. р. является то, что каталитич. действие оказывает не все прореаги-

ровавшее вещество, а только часть его, находящаяся в контакте с исходным веществом в реакционной зоне. Поэтому каталитич. действие продукта на единицу поверхности реакционной зоны должно оставаться постоянным в течение всего хода процесса, если состояние продукта по ходу реакции не изменяется.

Общую схему протекания Т. р., изложенную выше, следует рассматривать, как первое приближение; в применении к каждому конкретному случаю она требует внесения дополнений. Такими дополнениями могут быть, напр., следующие: учет соотношения между скоростью образования и скоростью роста ядер, к-рое, в свою очередь, зависит от соотношения энергий активации этих процессов и от числа активных центров на поверхности кристаллов; проявление анизотропии роста ядер; размножение реакционных ядер по ходу их развития; изменение доли поверхности, на к-рой могут образовываться ядра; диффузия через слой образующегося продукта реакции и т. д.

Несмотря на большие возможности применения кинетич. анализа для описания скорости Т. р., следует подчеркнуть, что найденное соответствие между ур-ниями скорости реакции, выведенными теоретически, и опытными данными не всегда может служить доказательством правильности механизма, принятого при выводе этих ур-ний. Для окончательного суждения о механизме реакции требуется привлечение дополнительного экспериментального материала (напр., непосредственное наблюдение за скоростью образования и скоростью роста ядер, учет габитуса кристалла, изучение изменения состояния продукта по ходу роста ядер и т. д.). Кроме того, при кинетич. анализе экспериментальных данных и в особенности при использовании этих данных для выводов о механизме элементарных стадий Т. р., важно четко представить себе различие между изменениями скорости, связанными с геометрич. условиями развития реакционной зоны в кристалле, и скорости собственно химич. реакции, к-рая всегда должна быть отнесена к единице поверхности реакционной зоны и поэтому не должна зависеть от ее величины. Установление связи между «геометрической» и «химической» компонентами и выделение доли их в общей скорости всего топохимич. процесса, находимой из опыта, является весьма важной и во многих случаях еще не разрешенной задачей кинетич. анализа Т. р.

В случае нек-рых Т. р. (напр., при проведении реакции в смесях твердых веществ) процесс может лимитироваться не скоростью химич. реакции, а скоростью диффузии реагирующих атомов или ионов через слой образующегося твердого продукта. В этих случаях скорость процесса описывается ур-ниями, обычно являющимися частными случаями ур-ния Фика для диффузионных процессов (см. *Диффузия*), а важнейшей задачей исследования является выяснение того, какие ионы или молекулы в данной системе мигрируют, какими факторами определяется скорость диффузии каждого из реагирующих компонентов.

Наряду с темп-рой и давлением (концентрацией) значительное влияние на скорость Т. р. оказывают дефекты в кристаллах. Это влияние может проявляться в результате изменения как числа активных мест на поверхности кристалла, так и скорости диффузии в твердом теле. Дефекты в кристаллах влияют и на протекание ионных и электронных процессов, к-рые в нек-рых случаях являются элементарными стадиями топохимич. процессов (к таким процессам относятся, напр., фотолиз солей серебра, разложение ионных солей, восстановление окислов металлов).

Влияние дефектов в кристаллах на скорость Т. р. в каждом конкретном случае зависит как от вида и концентрации дефектов, так и от механизма элементарных стадий. Так, напр., на скорость термич. раз-

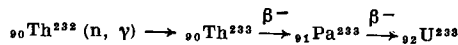
ложения ионных солей различные дефекты влияют по-разному в зависимости от того, каков механизм процесса. Т. к. дефекты в кристаллах могут образовываться при их получении, а также при механич., термич. и радиационной обработке, реакционная способность твердых тел в значительной степени зависит от предистории кристаллов и может сильно отличаться для тел одного состава, но с различной степенью дефектности. Это открывает возможности направленного регулирования скорости Т. р. путем искусственного создания в кристаллах заданной концентрации дефектов определенного вида.

Т. р. находят широкое использование на практике. К числу наиболее практически важных Т. р. относятся процессы обжига, восстановления, хлорирования руд тяжелых и цветных металлов, приготовление катализаторов, получение ферритов для радиотехнич. пром-сти, фотографич. процесс, газовая коррозия металлов и сплавов, цементация стали, произв. керамики и огнеупоров. Разложение взрывчатых веществ при нагревании, процессы синтеза и очистки полупроводниковых кристаллов во многих случаях также представляют Т. р.

Лит.: Хауффе К., Реакции в твердых телах и на поверхности, пер. с нем., ч. 1—2, М., 1962—63; Химия твердого состояния, под ред. В. Гарнера, пер. с англ., М., 1961; Боден Ф., Иоффе А., Быстрые реакции в твердых веществах, пер. с англ., М., 1962; Болдырев В. В., Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ, Томск, 1958; его же, Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ, Томск, 1963; Рогинский С. З., в сб.: Поверхностные свойства полупроводников, М.—Л., 1962, с. 5—34; Есин О. А., Гельд П. В., Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. 1, Свердловск, 1962; Proceedings of the Fourth International symposium on the reactivity of solids, Amst., 1960, Amst., 1961; Будников П. П., Гинстлянт А. М., Реакции в смесях твердых веществ, М., 1961.

В. В. Болдырев.

ТОРИЙ (Thorium) Th — химич. элемент, являющийся первым членом группы актиноидов периодич. системы Менделеева; п. н. 90, ат. в. 232,038. Т. — природный радиоактивный элемент, родоначальник семейства Т. (см. *Радиоактивные ряды*). Природный Т. практически состоит из одного изотопа Th^{232} ($T_{1/2} = 1,39 \cdot 10^{10}$ лет); с ним в равновесии находится в незначительном количестве ($1,37 \cdot 10^{-8}\%$) его изотоп Th^{230} , или радиоторий RdTh ($T_{1/2} = 1,91$ лет). Кроме того, известны еще четыре природных изотопа Т. Два из них принадлежат к семейству урана: Th^{230} , или ионий Io ($T_{1/2} = 8,0 \cdot 10^4$ лет), и Th^{234} , или уран X_1 — UX_1 ($T_{1/2} = 24,1$ дня); два остальных входят в семейство актиноурана — Th^{227} , или радиоактивный RdAc ($T_{1/2} = 18,17$ дня), и Th^{231} , или уран Y — UY ($T_{1/2} = 25,64$ часа). Искусственные изотопы Т. большей частью короткоживущие; из них большой период полураспада имеет только Th^{229} ($T_{1/2} = 7340$ лет), принадлежащий к искусственному радиоактивному семейству нептуния. Сечение захвата тепловых нейтронов изотопом Th^{232} 7,31 барн/атом. Т. является источником получения вторичного ядерного горючего (U^{233}), получаемого по следующей основной ядерной реакции:



Электронная конфигурация атома Т.: $6d^2 7s^2$ или $5f^6 d^2 s^2$. Энергии ионизации (ϵ_0): $\text{Th}^0 \rightarrow \text{Th}^+ \rightarrow \text{Th}^{2+} \rightarrow \text{Th}^{3+} \rightarrow \text{Th}^{4+}$ соответственно равны 6,95; $11,5 \pm 1,0$; 20,0; 28,7.

Т. был открыт Берцелиусом в 1828 в минерале, позже названном торитом. Содержание Т. в земной коре $8 \cdot 10^{-4}$ вес. %. В природных соединениях Т. связан с ураном, редкоземельными элементами и цирконием; он, как и перечисленные металлы, относится к типично литофильным элементам и концентрируется преим. в верхних слоях литосферы. Т. обнаружен более чем в 120 минералах, представляющих собой

кислородные соединения, преим. окислы (часто сложные), и значительно реже — фосфаты и карбонаты. Более 40 минералов являются соединениями Т. или же Т. входит в них в качестве одного из главных компонентов; собственно ториевых минералов ок. 10. Почти все торийсодержащие минералы содержат также редкие земли и ок. 100 из них — уран. Во всех минералах Т. 4-валентен. Основными промышленными минералами Т. являются монацит, торит (ураноторит) и ториацит (ураноториацит).

Монацит (Ce, La, Th...), PO_4 содержит обычно 2,5–12% (иногда выше) ThO_2 . Т., вероятно, входит в кристаллич. решетку монацита, изоморфно заменяя редкоземельные элементы, гл. обр. цериевые. В качестве изоморфной примеси в монаците содержится уран (0,1–0,4%, редко 1% UO_2). Плотн. монацита 4,9–5,5; твердость 5,0–5,5; сингония моноклиновая; цвет от почти бесцветного, бледно-желтого до красного, коричневого и черного.

Торит ThSiO_4 содержит до 77% ThO_2 , а также уран, железо и редкоземельные элементы. Разновидность торита — ураноторит (Th, U, Fe) $\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — содержит 5–20% U_3O_8 и до 8% Fe_2O_3 . Именнейший гидратированный торит обычно наз. *оранжитом*. Плотн. торита 4,0–5,4, до 6,7; твердость 4,5–5,5; сингония тетрагональная; цвет черный, бурый, желтый, оранжевый (оранжит).

Ториацит (Th, U) O_2 содержит 45–93% ThO_2 , 4,7–39,2% UO_2 и до 8% суммы окислов редкоземельных элементов; его разновидность — ураноториацит — содержит до 49% ThO_2 , до 50% UO_2 и до 13% суммы окислов редкоземельных элементов; сингония кубическая; цвет темно-серый, черный, коричнево-серый.

Основными источниками Т. являются россыпные месторождения монацита — прибрежно-морские и аллювиальные (Бразилия, Индия, США). В последние годы определенное значение приобретают руды коренных месторождений, напр. жильное месторождение монацита (Стинкампскрааль в ЮАР), эндогенное (скарпового типа) месторождение ураноториацита (Мадагаскар). В Колорадо (США) начата небольшая разработка месторождений торита жильного типа. Попутное извлечение Т. организовано в Канаде из урановых руд месторождения Блайнд — Ривер, содержащих браннерит, монацит, уранинит, ураноторит и тухолит.

Физические и химические свойства. Компактный Т. — серебристо-белый металл. До 1400° устойчива кубич. гранцентрированная решетка, $a = 5,086 \text{ \AA}$ (25°); выше этой темп-ры кубич. объемноцентрированная, $a = 4,11 \text{ \AA}$ (1450°). Атомный диаметр Т. в α -форме 3,59 Å, в β -форме 3,56 Å; ионные радиусы Th^{3+} 1,08 Å, Th^{4+} 0,99 Å. Плотность Т. (рентгенографич.) 11,72 (25°); т. пл. 1750°; т. кип. 3500–4200°. Теплота плавления $< 4,6 \text{ ккал/моль}$, теплота испарения 130–145 ккал/моль (в точке кипения). Давление пара p (мм рт. ст.) $\lg p = 31800/T + 10,38$. Термич. коэфф. линейного расширения $12,5 \cdot 10^{-6}$ (25–100°). Ат. теплоемкость 6,53 кал/г-ат-град (25°). Теплопроводность 0,090 кал/см-сек-град . Уд. электросопротивление (13–18) $\cdot 10^{-8} \text{ ом-см}$ (25°); термич. коэфф. электросопротивления $3,6 \cdot 10^{-3}$ – $4 \cdot 10^{-3}$. Т. парамагнитен; уд. магнитная восприимчивость $0,54 \cdot 10^{-6}$ (20°). Работа выхода электронов $3,51 \pm 0,05 \text{ эв}$. Лучеиспускательная способность твердого Т. при длине волны 6670 Å в пределах темп-р 1000–1700° составляет 0,38. При темп-ре 1,3–1,4° К Т. становится сверхпроводником.

Т. — пластичный металл и легко деформируется на холоду. При его обработке используют обычные приемы с применением нек-рых мер предосторожности от окисления кислородом воздуха (металлич. обо-

лочки, специальные смазки или защитная атмосфера, напр. инертных газов). Механич. свойства Т. сильно зависят от степени чистоты металла и, следовательно, от метода его получения. Так, спеченные и отожженные заготовки Т., полученного кальцийтермич. восстановлением ThO_2 , имеют предел прочности 21,7 кг/мм^2 , относительное удлинение 20,0%, твердость по Бринеллю $\text{HB } 70 \text{ кг/мм}^2$; эти величины для деформир. и отожженных заготовок из электролитич. порошка Т. соответственно равны 16,6 кг/мм^2 , 35,0%, $\text{HB } 53 \text{ кг/мм}^2$, а для иодидного Т. 14,9 кг/мм^2 , 44%, $\text{HB } 45 \text{ кг/мм}^2$. Модуль упругости Т. равен 7000 кг/мм^2 .

Хотя Т. относится к семейству *актинидов*, однако по нек-рым свойствам он близок также к элементам второй подгруппы IV гр. периодич. системы Менделеева — Ti, Zr, Hf. Сходство Т. с редкоземельными элементами (см. *Лантаниды*) связано с близостью величин их ионных радиусов, к-рые для всех этих элементов находятся в пределах 0,99–1,22 Å. В соединениях ионного или ковалентного типа Т. почти исключительно 4-валентен, однако есть данные о существовании нек-рых неустойчивых соединений Т. с низкой валентностью, преим. с галогенами, а также соединений перекисного типа. При образовании полуметаллич. связи (напр., в сульфидах, карбидах и др.) наблюдаются иногда значительные отклонения от нормальной валентности. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы Т. в водных р-рах имеют следующие величины: $\text{Th} \rightleftharpoons \text{Th}^{4+} + 4e - 1,90 \text{ в}$ (кислые р-ры) $\text{Th} + 4(\text{OH})^- \rightleftharpoons \text{Th}(\text{OH})_4 + 4e - 2,48 \text{ в}$ (щелочные р-ры). Следовательно, Т. примерно так же электроотрицателен, как Mg. Химич. свойства Т. определяются большими размерами его атома и ионов, высоким зарядом 4-валентного иона и небольшой суммой ионизационных потенциалов. Ион Th^{4+} отличается сильной склонностью к гидролизу и образованию комплексных соединений.

На воздухе при комнатной темп-ре Т. окисляется незначительно; в кипящей дистиллированной воде он покрывается пленкой ThO_2 и дальнейшая коррозия прекращается; при взаимодействии Т. с парами воды при 200–600° образуются ThO_2 и водород. ThO_2 является наиболее устойчивым и практически наиболее важным окислом Т. Рентгенографически установлено существование ThO . При добавлении H_2O_2 к р-ру солей Т. выделяется осадок перекиси Т., состав к-рой ранее выражали формулой Th_2O_5 ; позднее было установлено, что осадок имеет более сложный состав, т. к. захватывает анионы, содержащиеся в растворе. Перекись Т. нерастворима в разб. к-тах и аммиаке, однако растворяется в конц. минеральных к-тах.

Двуокись ThO_2 получается при сгорании на воздухе металла Т. и при прокаливании его кислородсодержащих соединений. Разложение нитрата или оксалата Т. при 750° или же прокаливание гидроокиси при 1050° дает кристаллич. модификацию ThO_2 ; обезвоживание гидроокиси Т. в вакууме при 340° — аморфную. Кристаллич. ThO_2 кубич. сингонии, $a = 5,5859 \text{ \AA}$, плотн. 9,7, т. пл. $3200 \pm 16^\circ$; т. кип. 4400°; теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -293,2 \pm 0,4 \text{ ккал/моль}$. Прокаленная ThO_2 почти не растворяется в р-рах к-т и щелочей; процесс растворения в азотной к-те резко ускоряется при добавлении незначительных количеств ионов фтора.

При взаимодействии р-ров солей Т. со щелочами или аммиаком выделяется осадок гидроокиси $\text{Th}(\text{OH})_4$, причем осаждение начинается при pH 3,5–3,6, в то время как гидроокиси 3-валентных редкоземельных элементов осаждаются при pH 7–8, что используется в технике для грубого разделения Т. и редких земель. Гидроокись Т. отличается основным характером — растворяется в разб. к-тах и не растворяется в щелочах; легко растворима в р-рах

некоторых солей, напр. карбонатов щелочных металлов, оксалата аммония и др. с образованием комплексных соединений (см. ниже). При нагревании до 470° и выше $\text{Th}(\text{OH})_4$ теряет воду и превращается в ThO_2 .

Галогены — хлор, бром и йод — при 450° энергично взаимодействуют с Т. Фтор интенсивно действует на Т. даже при комнатной темп-ре. В соляной, бромисто- и иодистоводородной к-тах Т. растворяется при нагревании с образованием растворимых в воде галогенидов. Плавиковая к-та не действует на Т. благодаря образованию защитной пленки нерастворимого в воде фторида Т. Кристаллогидрат $\text{ThF}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ выделяется в осадок при добавлении плавиковой к-ты к водным р-рам солей Т. При его высушивании в вакууме образуется $\text{ThF}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, при нагревании последнего в токе водорода при 100° — $\text{ThF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Дегидратация последнего при 250° сопровождается гидролизом с образованием $\text{Th}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а при 600 — 700° образуется ThOF_2 . Безводная не гидролизованная соль может быть получена при нагревании кристаллогидратов в атмосфере фтористого водорода или же действием фтора или HF на двуокись, гидроокись, карбид или гидрид Т. ThF_4 — бесцветные кристаллы моноклинной системы $a = 13,1 \text{ \AA}$, $b = 11,0 \text{ \AA}$, $c = 8,6 \text{ \AA}$; $\alpha = 126 \pm 1^\circ$; плотн. $6,32 (24^\circ)$; т. пл. 1050° ; т. кип. 1700° ; теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -482,4 \text{ ккал/моль}$. Фторид мало растворим в воде: $0,23 \text{ мг/л H}_2\text{O}$; с фторидами щелочных металлов ThF_4 образует двойные соли при соотношениях $\text{ThF}_4 : \text{MeF} = 1:6$; $1:2$; $1:1$; $2:1$; $4:1$; $5:1$. Фторид Т. используется для получения Т. электролизом в расплавленных средах.

Хлорид Т. известен как в виде безводной соли, так и кристаллогидратов с 2, 4, 7, 8, 9, 10, 11 и 12 молекулами воды; из водного р-ра при охлаждении кристаллизуется $\text{ThCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, к-рый при высушивании при 90° переходит в $\text{ThCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; при дальнейшем нагревании получают основные соли и наконец ThO_2 . Безводный хлорид Т. можно получить обезвоживанием кристаллогидратов в присутствии NH_4Cl или же путем хлорирования ThO_2 хлором в смеси с коксом или углем. ThCl_4 — бесцветные игольчатые весьма гигроскопичные кристаллы тетрагональной системы, $a = 8,473 \text{ \AA}$, $c = 7,468 \text{ \AA}$; плотн. $4,59 (15^\circ)$; т. пл. 765° ; т. кип. 922° ; $\Delta H_{298}^\circ = -284 \text{ ккал/моль}$; хорошо растворим в воде, даже при 0° насыщенный водный р-р содержит $55,61\%$ ThCl_4 . С хлоридами щелочных металлов ThCl_4 образует двойные соединения типа Me_2ThCl_6 . Получены низшие хлориды Т. — ThCl_3 и ThCl_2 .

Бромид Т. существует в виде безводной соли и кристаллогидратов с 7, 8, 10 и 12 молекулами воды; получается теми же методами, что и хлорид. Безводный ThBr_4 в твердом состоянии белого цвета, в расплавленном — светло-желтого, принадлежит к тетрагональной сингонии, $a = 8,445 \text{ \AA}$, $c = 7,930 \text{ \AA}$; плотн. $5,962$; т. пл. 680° ; т. кип. 857° ; $\Delta H_{298}^\circ = -227 \text{ ккал/моль}$; весьма гигроскопичен, хорошо растворим в воде, водные р-ры сильно подвержены гидролизу. Известны также низшие бромиды ThBr_3 и ThBr_2 .

Иодид Т. также получен как в виде безводной соли, так и кристаллогидратов, из к-рых определенно установлен только $\text{ThI}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Получают ThI_4 взаимодействием Т. или карбида Т. с иодом соответственно при 210 и 450° . ThI_4 — лимонно-желтые пластинчатые кристаллы; т. пл. 561° ; т. кип. 837° ; $\Delta H_{298}^\circ = -160,0 \text{ ккал/моль}$. Хорошо растворяется в воде, в р-ре сильно гидролизован. Способность ThI_4 к термич. диссоциации при темп-ре выше 900° исполь-

зуется для получения металлич. Т. высокой чистоты. Известны низшие иодиды ThI_3 и ThI_2 .

При нагревании Т. с серой или же Т. и его соединений с сероводородом образуются сульфиды Т. Известны ThS , Th_2S_3 , Th_3S_4 и ThS_2 (см. Сульфиды). При нагревании Т. в атмосфере водорода при 400 — 600° образуется гидрид ThH_2 , обладающий тетрагональной решеткой, $a = 4,10 \text{ \AA}$, $c = 5,03 \text{ \AA}$; плотн. $9,20$. При снижении темп-ры до 250 — 320° происходит дальнейшее насыщение Т. водородом с образованием Th_4H_{12} с кубич. решеткой, $a = 9,11 \text{ \AA}$; плотн. $8,33$. При нагревании в вакууме при 900° гидриды полностью разлагаются, образуя тонко измельченный металл; этот метод применяется для получения порошка Т. из компактного металла (см. также Гидриды).

При взаимодействии Т. с азотом выше 800° или же гидрида Т. с аммиаком образуется нитрид Th_3N_4 , имеющий гексагональную решетку, $a = 3,875 \text{ \AA}$, $c = 6,175 \text{ \AA}$. В вакууме при 1500° Th_3N_4 превращается в ThN с кубич. решеткой, $a = 5,20 \text{ \AA}$; плотн. $11,56$; т. пл. 2630° . Нитриды медленно гидролизуются во влажном воздухе или воде. Т. взаимодействует с фосфором при нагревании, образуя фосфиды состава $\text{ThP}_{0,75}$ и Th_3P_4 (см. Фосфиды). При прокаливании на воздухе фосфиды переходят в фосфаты. Т. (или ThO_2) взаимодействует с углеродом при нагревании в индукционной или дуговой печи с образованием карбидов — ThC с кубич. решеткой, $a = 5,34 \text{ \AA}$, т. пл. $2624 \pm 25^\circ$, и ThC_2 — с моноклинной, $a = 6,53 \text{ \AA}$, $b = 4,24 \text{ \AA}$, $c = 6,56 \text{ \AA}$, $\alpha = 104^\circ$, плотн. $8,98$, т. пл. $2655 \pm 25^\circ$. Оба карбида при нагревании до 600 — 700° быстро окисляются, образуя ThO_2 . Карбиды Т. гидролизуются в воде с образованием метана и других углеводородов (см. также Карбиды). При нагревании порошкообразных Т. и кремния от 1000 до 1700° в вакууме образуются силициды — ThSi_2 (α - и β -форма), Th_3Si_2 и ThSi (см. также Силициды). При исследовании системы Т.—бор найдены бориды ThB_4 и ThB_6 .

Т. образует соли со многими кислородсодержащими к-тами; большая часть этих солей растворима в воде. Компактный металл медленно взаимодействует с разб. азотной и серной и конц. фосфорной к-тами. В конц. HNO_3 Т. пассивируется, добавление иона фтора снимает пассивность.

Нитрат Т. известен в виде кристаллогидратов с 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 12 молекулами воды; есть указания на существование безводной соли. Товарный нитрат Т., полученный кристаллизацией из водного р-ра, представляет собой соль состава $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$; структура ромбич., $a = 11,2 \text{ \AA}$, $b = 22,8 \text{ \AA}$, $c = 10,6 \text{ \AA}$. Нитрат Т. хорошо растворим в воде; насыщенный водный р-р при 20° содержит $65,6\%$ $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. Он хорошо растворим и во многих кислородсодержащих органич. растворителях — спиртах, кетонах, эфирах и др. Это обстоятельство используется в технике для извлечения нитрата Т. из водных р-ров не смешиваемых с водой органич. растворителями, при содержании в водной фазе т. н. высаливателей — нитратов некоторых металлов первых трех групп периодич. системы Менделеева. В связи со значительным различием коэфф. распределения нитратов Т. и редкоземельных элементов между водной и органич. фазами обещается эффективное разделение Т. и редких земель. Нитрат Т. образует двойные соли с нитратами большинства одновалентных металлов типа $\text{Me}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ или $\text{MeTh}(\text{NO}_3)_5$, а также с нитратами Mg , Zn , Ni , Co и Mn .

Сульфат Т. существует как в виде безводной соли, так и кристаллогидратов с 2, 4, 6, 8 и 9 молекулами воды, из к-рых устойчивы в определенных темп-ных пределах 2-, 4- и 9-водные соли. Безводный сульфат Т. получается обезвоживанием кристалло-

гидратов при 350—400°; при дальнейшем повышении темп-ры он разлагается с выделением SO_2 . Безводный $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ — бесцветные кристаллы, плотн. 4,37 (18°); $\Delta H_{298} = -607,4$ ккал/моль; соль сильно гигроскопична, медленно растворяется в ледяной воде с образованием р-ров, неустойчивых между 0 и 100°. Растворимость $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ возрастает до точки перехода 43°, при дальнейшем повышении темп-ры устойчив уже $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, растворимость к-рого понижается с увеличением темп-ры. При 43° растворяется 3,22 г $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ в 100 г H_2O . Добавление серной к-ты понижает растворимость сульфата Т.; так, при 30° и концентрации H_2SO_4 0; 15,03 и 45,69% она составляет соответственно 2,150; 1,484 и 0,0047%. Дигидрат $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образуется при обезвоживании высших гидратов при 100—110°. Известны кислые сульфаты Т., напр. $\text{ThH}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Th}_2\text{H}_2(\text{SO}_4)_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В присутствии фосфорной к-ты растворимость $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ в р-рах, содержащих H_2SO_4 , повышается вследствие образования комплексных сульфопосфатов, напр. $\text{Th}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_6\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Различия в растворимости сульфатов Т. и редкоземельных элементов в воде, а также в р-ре сульфата натрия используется для разделения этих элементов.

При взаимодействии р-ров солей Т. с карбонатами щелочных металлов или аммония сначала осаждается основной карбонат $\text{ThOCO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, к-рый при 120° переходит в $\text{ThO}_2 \cdot \text{ThOCO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, а при 450° в ThO_2 . Он растворяется в избытке осадителя с образованием прочных комплексных соединений типа $\text{Me}_6[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]$ или $\text{Me}_6[\text{Th}(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2]$.

Оксалат Т. выделяется из р-ров солей Т. при добавлении щавелевой к-ты или растворимого оксалата в виде кристаллогидрата $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При высокой концентрации ионов NO_3^- и Cl^- из р-ра выделяется соответственно оксалонитрат или оксалохлорид. Оксалат Т. незначительно растворим в воде; при 25° растворяется всего 0,07 мг/л H_2O из расчета на ThO_2 . В присутствии минеральных к-т его растворимость увеличивается, достигая, напр., при 25° в 1 н. HCl 14 мг/л ThO_2 . Растворимость оксалатов редких земель в растворах минеральных к-т несколько выше растворимости оксалата Т.; так, в 1 н. HCl растворимости оксалатов неодима и Т. относятся как 5:1. Это обстоятельство используется для разделения Т. и редкоземельных элементов. Оксалат Т. образует с оксалатом аммония двойную соль $(\text{NH}_4)_2[\text{Th}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, к-рая растворяется в избытке оксалата аммония, образуя $(\text{NH}_4)_4[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$. Оксалаты редких земель мало растворимы в оксалате аммония, что используется для разделения Т. и редких земель.

Фосфаты Т. известны в виде средней $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и кислой $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ солей, выделяющихся из водных р-ров солей Т. при добавлении соответственно H_3PO_4 и Na_2HPO_4 . Фосфаты нерастворимы в воде, но растворяются в к-тах. При обезвоживании средней соли в вакууме при 850° образуются белые кристаллы безводного ортофосфата $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4$, принадлежащие к ромбич. системе, $a = 7,04\text{Å}$, $b = 15,16\text{Å}$, $c = 9,02\text{Å}$; плотн. 3,75. Метафосфат $\text{Th}(\text{PO}_3)_3$ образуется взаимодействием ThCl_4 и HPO_3 при высокой темп-ре. Пирофосфат $\text{Th}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ выделяется из водного р-ра солей Т. при добавлении пирофосфорной к-ты; при нагревании до 540° соль теряет кристаллизационную воду. Мета-, орто- и пирофосфаты малорастворимы в воде и к-тах.

Описан также гипофосфат $\text{ThP}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, выделяющийся в виде аморфного осадка при взаимодействии р-ра нитрата Т. с гипофосфатом натрия. В воде, кислотах и щелочах нерастворим; при прокаливании переходит в пирофосфат Т. Кислый гипофосфит $\text{Th}(\text{H}_2\text{PO}_2)_4$, легко растворяющийся в конц. минераль-

ных к-тах, выделяется из р-ра нитрата Т. при добавлении фосфорноватистой к-ты.

Атомные диаграммы лишь немногих элементов, напр. Mo, Zr, Ce, La, Y, Pb, Bi, Sn, отличаются от атомного диаметра Т. менее чем на 14—15%, поэтому только эти металлы способны образовывать с Т. обширные твердые р-ры замещения. С другой стороны, большой атомный диаметр Т. благоприятствует образованию твердых р-ров внедрения, напр. с С, В, N. Для Т. характерно образование интерметаллич. соединений со многими более благородными металлами; наиболее многочисленными являются соединения Т. с такими переходными металлами, как Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu. Известны бинарные сплавы Т. с Al, Be, В, V, Bi, W, Hf, Ge, Te, Au, In, Ir, Y, Co, Si, La, Mg, Mn, Cu, Mo, As, Na, Ni, Nb, Sn, Os, Hg, Pb, Se, Ag, Sb, Tl, Ta, Te, Ti, Ce, Zn, Zr, а также тройные сплавы: Th—Al—U; Th—Be—Si; Th—Be—U; Th—Bi—Pb; Th—Mg—Zr; Th—U—C; Th—Zr—U.

Большинство сплавов Т. легко корродирует в воде и на воздухе, причем, по-видимому, они более реакционноспособны, чем чистые компоненты. Это ограничивает область использования сплавов с высоким содержанием Т., за исключением применяемых в ядерных реакторах; с другой стороны, небольшие присадки Т. существенно улучшают свойства ряда сплавов.

Аналитическое определение. Качественно и полуколичественно Т. можно определять методами оптического спектрального и рентгено-спектрального анализа. Чувствительность рентгено-спектрального определения Т. достигает 0,1%. Радиохимич. определение Т. в случае равновесия с его продуктами распада возможно по накоплению торона. Используется также радиометрич. метод определения Т. по α -излучению продуктов распада.

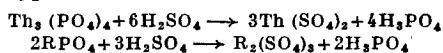
Отделение Т. от большинства элементов, кроме Y, Sc и лантанидов, производится в виде оксалата. Широко распространено осаждение Т. иодатом калия; при этом, однако, соосаждаются Sc, Ti и Zr, а также 4-валентные Ce и U. При предварительном введении перекиси водорода Ce восстанавливается до 3-валентного, а U окисляется до 6-валентного, что предотвращает их осаждение. Для отделения Т. применяется также ряд органич. реагентов — себаценовая, фенваларсоновая и α -нитробензойная к-ты. Для отделения Т. от редких земель и урана используются также методы экстракции трибутилфосфатом из азотнокислых р-ров и ионного обмена.

При весовом определении Т. чаще всего используется осаждение щавелевой к-той с прокаливанием оксалата до двуокиси или же осаждение и непосредственное взвешивание двойного иодата Т. и калия. Из объемных методов применяют комплексометрич. титрование в присутствии ряда индикаторов. В основу колориметрич. методов положены реакции образования окрашенных соединений Т. с органич. реагентами, чаще всего с торонам (красно-фиолетового цвета) и арсеназо III (сине-зеленого цвета).

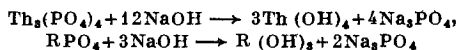
Получение. Основным видом сырья, используемого для извлечения Т., является монацитовый концентрат, получаемый гл. обр. из россыпных месторождений (Индия, Бразилия, США), где он обычно встречается совместно с цирконом, ильменитом, рутилом и др. Первичное обогащение монацитовых песков производится методами дезинтеграции с перечисткой мелочи на отсадочных машинах или в винтовых сепараторах и затем на концентрационных столах; окончательная доводка до 95—98%-ного концентрата достигается путем электромагнитной и электростатич. сепарации. Для коренных руд используются гравитационные методы, реже флотация.

Методы переработки монацитовых концентратов сводятся к следующим основным стадиям: вскрытие

различными реагентами с переводом Т., урана и редкоземельных элементов в формы, растворимые в минеральных к-тах или в воде; отделение этих элементов от фосфора; отделение Т. от редкоземельных элементов и урана. Из многочисленных методов вскрытия монацитовых концентратов промышленное значение имеют лишь два — 1) обработка крепкой серной к-той при 200° (сульфатизация); процесс может быть представлен уравнениями:



где R — сумма редкоземельных элементов; 2) обработка тонкоизмельченного концентрата 45%-ным р-ром NaOH при 140°:



Выбор процесса дальнейшей переработки продуктов разложения зависит от способа вскрытия концентрата. Продукты сульфатизации обрабатывают обычно водой; в кислый р-р переходят сульфаты Т. и редкоземельных элементов, а также фосфорная к-та. При водной обработке продуктов щелочного вскрытия концентрата в р-р переходит Na_3PO_4 ; в осадке в виде гидроокисей остаются Т., уран и редкоземельные элементы. Для разделения Т., урана и редкоземельных элементов используется ряд методов. Для грубого разделения Т. и редких земель используется гидролитич. избирательное осаждение Т. из раствора, при pH 3,6—5,5 для гидратов или же 1,0 для фосфатов; применяется также избирательное растворение редких земель из смеси гидроокисей редких земель и Т. при pH 5,0—5,5 обработкой ограниченным количеством минеральных к-т. Для более тонкой очистки Т. от редких земель применяются методы, основанные на различной растворимости нек-рых двойных и простых солей этих элементов, напр. осаждение редких земель в виде двойных сульфатов с натрием или же осаждение Т. в виде сульфата или оксалата. В последние годы основным методом тонкой очистки Т. от редкоземельных элементов и урана является экстракция с применением органич. не смешивающихся с водой растворителей, напр. р-ра трибутилфосфата (ТБФ) в инертном разбавителе; при этом в органич. фазу избирательно переходят Т. и уран, к-рые затем разделяются в процессе рекстракции.

Металлич. Т., вследствие высокой темп-ры его плавления, получается в виде порошка или губки как металлотермич. методами, так и электролизом расплавленных солей. Исходными материалами для восстановления служат: ThO_2 , получаемая прокаливанием оксалата или основного карбоната; ThF_4 , получаемый обезвоживанием кристаллогидрата или же обработкой ThO_2 газообразным HF; ThCl_4 , получаемый хлорированием ThO_2 в присутствии восстановителя или обезвоживанием кристаллогидрата с хлоридами аммония или натрия во избежание гидролиза; в последнем случае образуется $\text{ThCl}_4 \cdot \text{NaCl}$. К металлотермич. методам получения Т. относятся следующие: восстановление ThO_2 кальцием в присутствии CaCl_2 в атмосфере аргона при 1000—1200°; восстановление паров ThCl_4 расплавленным магнием при 825—925° и, наконец, фторид Т. кальцием в присутствии ZnCl_2 (восстановление ZnCl_2 кальцием приводит к образованию легкоплавкого сплава Т. с цинком, легко отделяемого от шлака). Во всех случаях после обработки водой или к-тами Т. получается в виде порошка или губки.

Электролиз расплавленных солей ведется из чисто хлоридных электролитов, содержащих смесь ThCl_4 — NaCl или реже ThCl_4 — NaCl — KCl , и из фторидно-хлоридных электролитов, состоящих из смеси ThF_4 —

NaCl — KCl . Т. выделяется на катоде в виде порошка, спектированного застывшим электролитом; обработка катодного осадка заключается в дроблении, измельчении, выщелачивании растворимых солей водой, отделении нерастворимых примесей на концентрационных столах, промывке порошка азотной к-той и водой и сушке.

Для получения компактного металла применяется как металлокерамич. метод, состоящий в спекании брикетов из порошка металла в вакууме при 1100—1350°, так и метод литья; в последнем случае используется плавка Т. в индукционных печах в тиглях из ZrO_2 или BeO , а также из графита или же дуговая плавка в водоохлаждаемом медном тигле в атмосфере инертного газа с нерасходуемым вольфрамовым или расходуемым ториевым электродом. Для получения компактного Т. особо высокой чистоты, в особенности по содержанию газовых примесей, используется метод термич. диссоциации его иодида, полученного взаимодействием черновой стружки металла с иодом; ThI_4 диссоциирует на металл. нити, нагретой до 900—1700°; при этом происходит существенная очистка Т. от ряда примесей. Так как Т. обладает хорошими пластич. свойствами, он может быть получен в виде листов, проволоки и др. изделий.

Применение. Важнейшей областью применения Т. является ядерная техника. Природный Т., состоящий практически из одного изотопа Th^{232} , превращается под действием нейтронов в способный к делению изотоп урана U^{233} , к-рый служит, наряду с U^{235} и Pu^{239} , ядерным горючим; соответствующая реакция приведена выше. Преимущество Т. перед ураном заключается в высокой темп-ре плавления и отсутствии фазовых превращений до 1400°; U^{233} отличается высоким значением коэфф. воспроизводства тепловых нейтронов, обеспечивающим высокую степень их использования в ядерных реакторах. К недостаткам Т. относится необходимость добавления к нему делящихся веществ для осуществления ядерной реакции.

В нек-рых странах (США, Англия, ФРГ и др.) применяются реакторы, работа к-рых основана на приведенной выше ядерной реакции; в зоне воспроизводства используются металл. Т., карбид Т., Th_3Bi_2 и др., часто в смеси с ураном и его соединениями. Расширение применения Т. в ядерной технике зависит преим. от соотношения стоимости урана и Т.

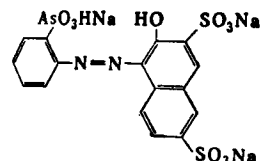
Описывается применение Т. для легирования нек-рых сплавов; введение Т. повышает прочность сплавов на железной, никелевой, кобальтовой, медной, магниевой и алюминиевой основе. Большое значение имеют многокомпонентные сплавы на магниевой основе, содержащие Т., а также Zn, Zr и Mn; сплавы отличаются небольшим удельным весом, хорошей прочностью, высокой стойкостью при повышенных темп-рах. Эти сплавы применяют для деталей реактивных двигателей, управляемых снарядов, электронной и радарной аппаратуры.

Соединения Т. используют для составных частей катализаторов в процессе неорганич. и органич. синтеза (окисление NH_3 до HNO_3 ; SO_2 до SO_3 , получение жидкого топлива из угля, гидрирование углеводородов и т. п.). В связи со сравнительно малой работой выхода электронов и высокой электронной эмиссией Т. применяют как электродный материал для нек-рых типов электронных ламп.

Лит.: Каплан Г. Е. [и др.], Торий, его сырьевые ресурсы и технология, М., 1960; Кутафцев В. И., Сплавы тория, урана и плутония, М., 1962; Каплан Г. Е. [и др.], Электролиз в металлургии редких металлов, М., 1963; Зелин А. Н., Металлургия редкоземельных металлов, тория и урана, М., 1961; Рябчиков Д. И., Гольбрайх К. Е., Аналитическая химия тория, М., 1960; Тарасенко Н. Ю., Гигиена труда при работе с торием, М., 1963; Каплан Г. Е. [и др.], Металлургия тория, в кн.: Исследования в области геологии, химии и металлургии. Доклады советской делегации

на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955, М., 1955, с. 105; Каплан Г. Е., Успенская Т. А., Исследование щелочных методов переработки монацита и циркона, в кн.: Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958, т. 3, М., 1959 (Докл. сов. ученых), с. 274; Торий, пер. с англ., М., 1962; Сиборт Г. Т., Кан Дж., Химия актинидных элементов, пер. с англ., М., 1960; Емельянов В. С., Евстихин А. И., Металлургия ядерного горючего, М., 1964; Сиборт Г. Т., Искусственные трансуранные элементы, пер. с англ., 1965; Gmelin, 8 Aufl., Syst.-Num. 44, Thorium ..., В., 1955, Nachdruck, 1961; Cuthbert F. L., Thorium production technology, Addison-Wesley (USA), 1958. Г. Е. Каплан.

ТОРОН [бензол-2'-арсоновая к-та-(1'-азо-1)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота, тринатриевая соль] $C_{16}H_{10}O_{10}N_2S_2AsNa_3$, мол. в. 598,29 — красный мелкокристаллич. порошок, растворяется в воде и разб. к-тах с оранжевой окраской, р-ры в щелочах оранжево-красного цвета, плохо растворим в спирте. С со-



лянокислым р-ром соли тория реагент образует осадок красно-малинового цвета, с разб. р-рами солей тория образует розовое окрашивание. Получают Т. взаимодействием диазотированной о-аминофениларсоновой к-ты с натриевой солью нафтолдисульфокислоты. Т. применяют для обнаружения и фотометрич. определения Th, Zr, U (IV), Pu (IV), Be, Li, Ca и Mg; для косвенного определения фтора. Т. используется также в качестве комплексонометрич. индикатора при определении ряда элементов. В настоящее время для тех же целей синтезированы различные производные Т. (напр., торон II).

Лит.: Кузнецов В. И., Ж. общ. химии, 1944, 14, вып. 9—10, 914; его же, Ж. аналит. химии, 1959, 14, вып. 1, 7. И. П. Ефимов.

ТОРОН Tn — изотоп радона Rn^{220} , входит в природный радиоактивный ряд тория.

ТОРФ — вид твердого топлива, являющегося геологически наиболее молодым среди твердых горючих ископаемых. Т. образовался из скоплений отмерших болотных растений, к-рые вследствие повышенной влажности и недостаточной аэрации подверглись лишь частичной минерализации. Сухое вещество Т. состоит из: растительных остатков, сохранивших морфологич. признаки; темного аморфного вещества (гумуса) без признаков клеточной структуры; минеральных примесей. Процентное содержание гумуса в общей массе Т. принято называть степенью разложения Т., верхний предел к-рой редко превышает 60%. Образование Т. совершается под воздействием аэробных микроорганизмов (низших грибов и бактерий), деятельность к-рых наиболее интенсивна в слое растительных остатков, доступном для проникновения воздуха (т. наз. торфогенном слое); толщина этого слоя от нескольких см до 0,5 м. В соответствии с исходной растительностью, к-рай зависит от

степени минерализации питающих вод, Т. делится на след. типы: а) низинный (грунтовые и речные воды, богатые минеральными солями) — зольность 6—18%; б) переходный (грунтовые воды, бедные минеральными солями) — зольность 4—6%; в) верховой (атмосферные воды, бедные минеральными солями) — зольность 2—4%. В окраске низинных Т. преобладают серые оттенки, переходящие в землисто-черный цвет. Окраска верховых Т. изменяется с повышением степени его разложения от светло-желтой до темно-коричневой.

Т. — полидисперсная система, состоящая из частиц разных размеров от крупных, видимых невооруженным глазом, до частиц коллоидных размеров. Степень дисперсности Т. растет с повышением степени его разложения. Истинная плотность верхового Т. 1,59—1,40, низинного 1,60—1,46 (уменьшается с ростом степени разложения), кажущаяся плотность Т. 90%-ной влажности колеблется от 0,82 до 1,04. Т. — весьма гидрофильное вещество. Полная влагоемкость (максимальное количество воды естественно влажного Т. в % на сухую массу) уменьшается с увеличением степени разложения Т. с 1000 до 500% у низинных и с 1500 до 700% у верховых Т. В процессе сушки Т. наступает объемная усадка, достигающая 50% первоначального объема. Вода в Т. не только заполняет капилляры, но частично коллоидно связана. Наличие этой воды затрудняет сушку Т. и препятствует ее механич. удалению (путем отжатия и пр.). Высушенный Т. теряет способность насыщаться водой до первоначального объема. Теплоемкость абсолютно сухого Т. порядка 0,47 кал/г·град; с повышением влажности его теплопроводность увеличивается от 0,3 до 1,0.

Содержание углерода в Т. возрастает с увеличением степени его разложения (с 51 до 63%). В верховых Т. содержится от 0,5 до 2,5% азота, в низинных 1,5—4%. Серы в верховых Т. содержится 0,1—0,25%, в низинных 0,3—1,5% (в нек-рых высокозольных Т. содержание серы может достигать нескольких процентов).

Анализ Т. обычно заключается в разделении его органич. вещества (органич. растворителями, минеральными кислотами и щелочами) на группы соединений со специфич. химич. свойствами. Схемы анализа не унифицированы, поэтому состав одних и тех же видов Т. по данным различных авторов сильно колеблется. В таблице приведен состав веществ, полученных при обработке Т. по наиболее часто применяемой схеме: бензол — 2% HCl — 0,1 н. NaOH — 72(80)% H_2SO_4 . Характерной составной частью Т. являются извлекаемые щелочью гуминовые кислоты.

Зола Т. состоит гл. обр. из CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и SiO_2 ; содержание Na_2O и K_2O колеблется от сотых долей до 0,8% (на сухой Т.). Количество P_2O_5 в Т. колеблется от 0,03 до 0,4% (на сухой Т.); в высокозольных Т. — до 8%.

Химический состав торфа
по схеме: бензол — 2%-ная HCl — 0,1 н. NaOH — 72 (80)%-ная H_2SO_4 (в % на органич. массу)

Тип торфа	Группа торфа	Степень разложения, %	Битумы (бензолый экстракт)	Легкогидролизуемые вещества		Гуминовые к-ты	Фульвовые к-ты	Целлюлоза	Негидролизуемый остаток (лигнин)
				общее количество	в т. ч. регулирующие в-ва (гемиделюлозы)				
Низинный	Моховая	10—25	4—7	23—30	14—18	28—36 28—48 32—45	8—16	3—7 2—5 1—5	12—18 (и выше)
	Травяная	15—35	3—8	22—30	10—18				
	Древесная	35—60	2—5	14—28	6—16				
Верховой	Моховая	5—15	4—7	34—56	18—30	8—25 20—32 29—36	10—18	6—14 4—9 2—4	2—9 4—10 7—12
	Травяная	20—35	5—12	24—42	11—22				
	Древесная	45—60	9—16	17—26	5—11				

Т. применяют гл. обр. в качестве топлива; кроме того, Т. может быть использован для химич. переработки. При термич. разложении Т. (газификации, коксовании) из него получают деготь (см. *Деготь первичный*). Экстракцией органич. растворителями из Т. получают воск (см. *Битумы твердого топлива*). Т. малой степени разложения может служить для произ-ва различных продуктов, напр. кормовых дрожжей, фурфурола и др. Извлекаемые из Т. в виде щелочных р-ров гуминовые к-ты применяют для улучшения качества глинистых р-ров при бурении скважин, в произ-ве портланд-цемента, для умягчения воды в паровых котлах и пр. целей. Щелочные р-ры гуминовых к-т, будучи прибавлены в почву в ничтожных количествах, являются хорошими стимуляторами роста растений. Т. применяют также как удобрение, для упаковки и хранения фруктов и овощей, для изготовления изоляционных плит, подстилочных материалов и др. целей.

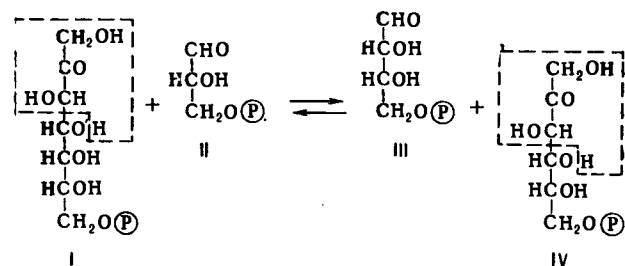
Запасы торфа в СССР оцениваются величиной порядка 158 млрд. т. Доля Советского Союза в мировой добыче торфа составляет ок. 85%.

Лит.: Тюрмнов С. Н., Торфяные месторождения и их разведка, 2 изд., М.—Л., 1949; Кулаков Н. Н., Введение в физику торфа, М.—Л., 1947; Справочник по торфу, под общ. ред. Н. Н. Самсонова, М. А. Веллера, Д. А. Бегака, М.—Л., 1944; Тр. Ин-та торфа АН БССР, т. 3, 6, 7, Минск, 1954—58; Оленин А. С., Торфяной фонд СССР, Л., 1963; Раковский В. Е., Твердое топливо как химическое сырье, М., 1959.

ТОРФЯНОЙ ДЕГОТЬ — см. *Деготь первичный*.

ТРАНС — приставка для обозначения конфигурации геометрич. изомеров с пространственно удаленными заместителями в соединениях, содержащих межуглеродную двойную связь или плоский цикл. См. *Стереизомерия*.

ТРАНСАЛЬДОЛАЗА (диоксиацетонтрансфераза) — фермент, катализирующий межмолекулярный перенос диоксиацетона от молекулы D-седогеулозо-7-фосфата (I) на D-глицеральдегид-3-фосфат (II) с образованием D-эритроза-4-фосфата (III) и D-фруктозо-6-фосфата (IV).



Пунктиром показан переносимый остаток диоксиацетона; Р — остаток фосфорной к-ты — $\text{OPO}(\text{OH})_2$.

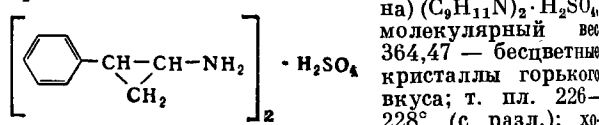
Систематич. название фермента — D-седогеулозо-7-фосфат: D-глицеральдегид-3-фосфат — диоксиацетон-трансфераза; шифр 2.2.1.2 (см. *Номенклатура и классификация ферментов*). Константа равновесия катализируемой Т. реакции 0,95.

Т. — широко распространенный фермент, входящий в состав *пентозного цикла*; присутствует в большинстве животных, растительных тканей и у микроорганизмов. Очищенная Т. — белок, по-видимому, не содержащий каких-либо кофакторов небелковой природы. Фермент быстро утрачивает активность при нагревании выше 50° . Оптимум активности Т. наблюдается в интервале pH 7,3 — 8,1. Неорганич. фосфат в концентрации выше $0,1\text{ M}$ тормозит активность Т. *Михаэлиса константа* для седогеулозо-7-фосфата составляет $1,8 \cdot 10^{-4}\text{ M}$, для глицеральдегид-3-фосфата $2,2 \cdot 10^{-4}\text{ M}$. Механизм каталитич. действия Т., по-видимому, состоит в промежуточном образовании

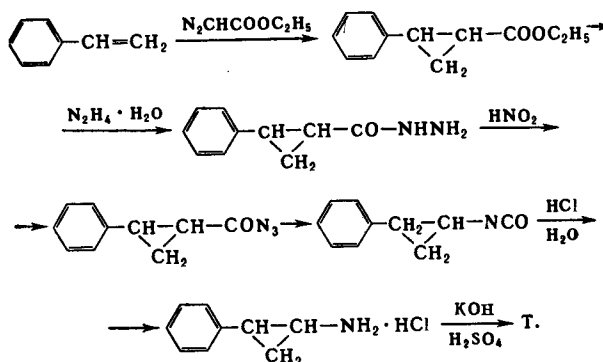
диссоциируемого соединения фермента с диоксиацетоном.

Лит.: Химические основы процессов жизнедеятельности, М., 1962; Нейландс Дж., Штумпф П., Очерки по химии ферментов, пер. с англ., М., 1958, с. 323; The Enzymes, ed. by P. D. Boyer [a. o.], v. 5, 2 ed., N. Y.—L., 1961, p. 407—12.

ТРАНСАМИН (транлдипромин, парнат, SKF-385), сернокислая соль *транс*-dl-2-фенилциклопропиламина



рошо растворим в воде, хуже в этиловом и метиловом спиртах, практически нерастворим в эфире и бензоле. Раствор Т. в ледяной уксусной к-те при нагревании с биндоном (см. *Индандион*) окрашивается в сине-фиолетовый цвет; с водноспиртовым р-ром хромата калия дает желтый осадок. Количественное определение Т. основано на титровании его точной навески $0,1\text{ n}$. водноспиртовым р-ром NaOH в присутствии фенолфталеина. Т. получают из стирила и диазоуксусного эфира:



Отделение *транс*- от *цис*-изомера происходит в стадии гидразидов путем кристаллизации. Т. — один из сильнейших ингибиторов моноаминоксидазы; применяют при лечении разных видов депрессивных психич. состояний.

Лит.: Гринштейн В. Я., Андерсон М. Я., Изв. АН Латв. ССР, Сер. хим., 1963, № 1; Гринштейн В. Я., Ратенберг Н. С., Морозова Т. Н., Ж. невропатол. и психиатрии, 1962, 62, вып. 12. В. Я. Гринштейн.

ТРАНСАМИНАЗЫ (по международной номенклатуре ферментов *аминотрансферазы*) — ферменты, широко распространенные у животных, растений и микроорганизмов; катализируют реакцию обратимого переаминирования (перенос аминогруппы аминокислоты на оксигруппу кето- или альдокислоты — см. *Пиридоксальные ферменты*). Наименование индивидуальной Т. включает название субстратов, напр.: L-аспартат: 2-оксоглутарат-аминотрансфераза (тривалентное название аспартат-аминотрансфераза, шифр 2.6.1.1). Т. — сложные белки — протеиды пиридоксальфосфата. В виде гомогенных протеидов выделены лишь немногие Т., в частности аспартат-аминотрансфераза (мол. в. 112 000) из сердца и печени (оба фермента получены в кристаллич. виде); в виде гомогенного кристаллич. белка получена также пиридоксалин: пируват-аминотрансфераза (мол. в. 120 000) из бактерий. Связанный с белком пиридоксальфосфат определяет характерные спектральные свойства Т. Аспартат-аминотрансфераза имеет максимум поглощения в сравнительно длинноволновой области (428 и 362 мкм при pH 4,5 и 8,5 соответственно). На кривой оптич. активности аспартат-аминотрансферазы вблизи полосы поглощения пиридоксальфосфата на-

блюдается аномальное увеличение оптич. вращения (Коттон-эффект). При отщеплении от апофермента пиридоксальфосфата исчезают характерные максимумы поглощения и увеличивается оптич. вращения. Прочность связи между белковой частью (апоферментом) и пиридоксальфосфатом варьирует у различных Т. У аспартат-аминотрансферазы оксогруппа пиридоксальфосфата связана с ϵ -аминогруппой лизина активного центра апофермента. В связи с апоферментом, вероятно, участвуют также фосфатная группа и азот пиридинового ядра пиридоксальфосфата.

В каталитич. действии участвует как пиридоксальфосфат, так и апофермент. Первый этап реакции переаминирования заключается в вытеснении ϵ -аминогруппы лизина аминогруппой соответствующей аминокислоты. Образующееся шиффово основание субстрата с пиридоксальфосфатом таутомеризуется; в результате гидролиза освобождается соответствующая кетокислота и протеин пиридоксальфосфата, к-рый, в случае аспартат- и аланин-аминотрансфераз, имеет независимо от рН максимум поглощения при 330 м.мк. Большая часть Т. специфична в отношении 2-оксоглутарата и одной из природных L- α -аминокислот. Широко распространены Т., катализирующие перенос α -аминогруппы L-аспарагина и L-глутамина на различные α -кетокислоты. Менее распространены Т., катализирующие переаминирование между 2-оксоглутаровой к-той и α -аминокислотами. Нек-рые микроорганизмы содержат D-аминотрансферазы.

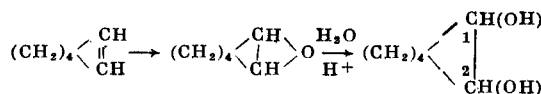
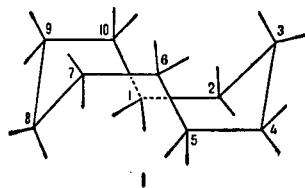
Активность Т. ингибируется веществами, связывающими оксогруппу пиридоксальфосфата, напр.: гидроксиланом и его производными, гидразидами, в слабой степени тиолами; нек-рые Т. ингибируются антибиотиком циклосерином. Гидрирование (напр., NaBH_4) полностью и необратимо блокирует Т. (аспартат-аминотрансфераза). В продуктах полного кислотного гидролиза восстановленного фермента идентифицирован ϵ -N-пиридоксил-лизин.

Т. играют существенную роль в обмене веществ, участвуя в биосинтезе amino- и кетокислот.

Лит.: Браунштейн А. Е., в кн.: Труды V Международного биохимического конгресса. Симпозиум IV, М., 1962, с. 304; Scheil E. E., Brookhaven symposia in biology, 1962, 15, 32; Chemical and biological aspects of pyridoxal catalysis, Oxford [a. o.], 1963. О. Л. Поляковский.

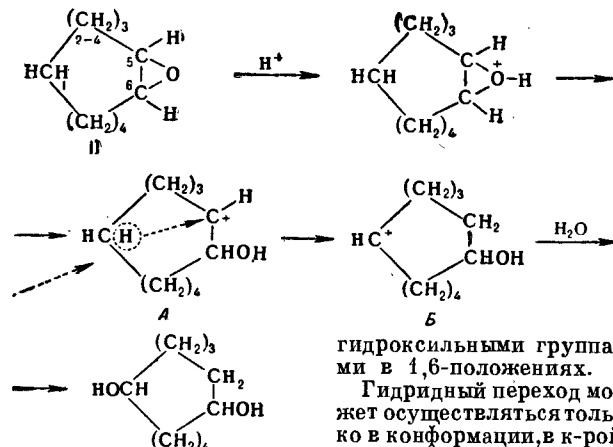
ТРАНСАННУЛЯРНЫЙ ЭФФЕКТ — взаимное влияние атомов, удаленных друг от друга в цепи циклич. соединения, но сближенных в пространстве. Относительная трудность образования циклов средних размеров (C_5 — H_{11}) и их более высокие теплоты сгорания (в расчете на одну CH_2 -группу) по сравнению с циклогексаном и макроциклами объясняется наличием в них дополнительного напряжения; последнее связано в значительной степени с взаимодействием атомов водорода при атомах углерода на противоположных сторонах кольца. Такое взаимодействие становится очевидным при построении моделей возможных устойчивых конформаций алициклических соединений; напр., в циклодекане (I) оно возникает между атомами водорода, гл. обр. в положениях 1,5,8 и 6,10,3.

Трансаннулярные реакции, большинство к-рых связано с переносом реакционного центра в циклич. соединениях вследствие гидридного перехода между пространственно сближенными атомами, были открыты одновременно Коупом и Прелогом (1952) и тщательно изучены последним. При кислотном гидролизе α -окисей циклолефинов с 5—7 или 12 и большим числом членов образуются исключительно циклоалкандиолы — 1,2, напр.:



Из α -окиси циклооктена образуется смесь диолов 1,2 и 1,4; а из циклононена только циклонандиол 1,5. Механизм такого рода реакции может быть представлен приведенной выше схемой 1.

При размыкании α -окиси циклодекана (II) под действием протона образуется карбоний-катион А. Затем происходит перескок пространственно-сближенного атома водорода вместе с электронами связи к положительно заряженному атому углерода (гидридный переход 1—5); при этом возникает карбоний-катион В, к-рый, реагируя с водой, дает гликоль с

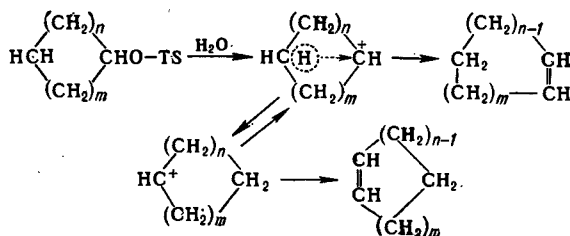


гидроксильными группами в 1,6-положениях.

Гидридный переход может осуществляться только в конформации, в к-рой имеется трансаннулярное

взаимодействие между атомом водорода и положительно заряженным атомом углерода, т. е. когда эти атомы достаточно сближены. Такая конформация карбоний-катиона оказывается наиболее выгодной: замена тетраэдрич. члена цикла на тригональный ($\approx C^+$) уменьшает напряженность цикла, причем последняя особенно мала в той конформации, где тригональный член занимает наиболее пространственно затрудненное положение.

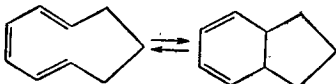
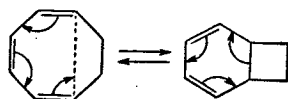
Гидролиз тозилатов (TS) — n -толуолсульфонатов, циклоалканолов протекает по мономолекулярному механизму (S_N1), т. е. с промежуточным образованием катионов. При этом в основном получают циклоалкены (выброс карбоний-катионом гидридна и образование двойной связи). Для исследования Т. э. в этих реакциях атомы углерода, несущие гидроксил, были помечены C^{14} . Оказалось, что двойная связь возникает не только у того атома углерода, где был заместитель, но и на противоположной стороне цикла. Следовательно, и в этом случае наблюдается трансаннулярный гидридный переход.



Трансаннулярные реакции, сопровождающиеся гидридным переходом, наблюдаются в 8—11-членных циклах, но не в 12- и более. Это объясняется большими возможностями макроциклич. молекул, которые

могут принимать более выгодные конформации, свободные от трансаннулярных и других напряжений.

Другой тип трансаннулярных реакций обнаружен в нек-рых циклич. полиенах. Напр., циклооктатриен и циклонона-триен существуют в виде двух равновесных форм (трансаннулярная циклизация). Это редкий вид таутомерии, при к-рой происходит лишь перераспределение электронной плотности без переноса каких-либо атомов (валентная таутомерия).



Трансаннулярное взаимное влияние атомов (т. е. передающееся через кольцо, так сказать, через пространство) было отмечено в ряде циклич. аминокетонов (III). Взаимодействие карбонильной и аминогрупп проявляется в уменьшении основности амина и в смещении карбонильной частоты в спектрах поглощения.

Лит.: Перспективы развития органической химии, под ред. А. Толда, пер. с англ., М., 1959, с. 77—99; Prelog V., Angew. Chem., 1958, 70, № 6, 145; Dale J., J. Chem. Soc., 1963, 93. Н. А. Несмеянов.

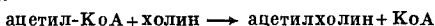
ТРАНСАЦЕТИЛАЗЫ — см. Трансацетилазы.

ТРАНСАЦИЛАЗЫ — ферменты, катализирующие перенос ацильного остатка от ацил-кофермента А (см. Кофермент А) на какой-либо субстрат:



Номенклатурное наименование фермента ацилтрансферазы, см. Номенклатура и классификация ферментов.

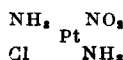
Т. относятся к классу трансфераз. Т., осуществляющие перенос ацетила, наз. также *т р а н с а ц е т и л а з а м и* (ацетилтрансферазы). Т. присутствуют в животных и растительных тканях, а также в микроорганизмах, где они принимают участие в различных процессах обмена веществ. Из Т. наиболее важными являются: глицерофосфат-ацилтрансфераза (шифр 2.3.1.15) и холин-ацетилтрансфераза (холинацетилаза, шифр 2.3.1.6). Первый фермент играет важную роль в биосинтезе липидов, осуществляя перенос остатков жирных к-т от соответствующих производных ацил-КоА на глицерофосфат, в результате чего образуются моно- и диглицериды (см. Жиры). Второй фермент синтезирует в животных тканях ацетилхолин — медиатор, участвующий в проведении нервных импульсов. Катализируемая этим ферментом реакция протекает след. образом:



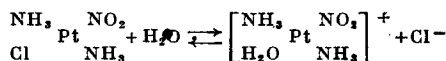
Оптимум активности этого фермента при pH 6,9, *Минимума константа* для холина $5 \cdot 10^{-4}$ М, для ацетил-КоА $1,6 \cdot 10^{-3}$ М. Активность фермента угнетается Cu^{2+} и *n*-хлормеркурибензоатом.

Лит.: Классификация и номенклатура ферментов, пер. с англ., М., 1962; The enzymes, ed. P. D. Boyer [a. o.], v. 6, 2 ed., N. Y.—L., 1962, p. 339; Biochemist's handbook, ed. C. Long., L., 1961, p. 505. В. В. Спиринцев.

ТРАНСВЛИЯНИЕ (трансактивность) — взаимное влияние двух групп в комплексном соединении, находясь в *транс*-положении друг к другу. Т. открыт в 1927 И. И. Черняевым на примере комплексных соединений 2-валентной Pt. *Транс*-группами являются, напр., группы NO_2 и Cl в *транс*-нитрохлоридиаминоплатине

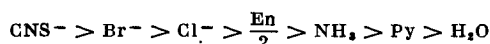
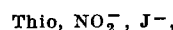


Если группа Y (в данном примере NO_2) обладает более высоким Т., чем группа X (Cl), то в комплексе, содержащем координату $X-Me-Y$ (Me — центральный ион), усиливается ионный характер связи $Me-X$ (т. е. $Pt-Cl$) и увеличивается реакционная способность адденда X. В растворе указанного *транс*-изомера легко идет замещение:



Аналогичная реакция у *цис*-изомера $\begin{array}{cc} NH_3 & NO_2 \\ | & | \\ Pt & \\ | & | \\ NH_3 & Cl \end{array}$ идет гораздо медленнее.

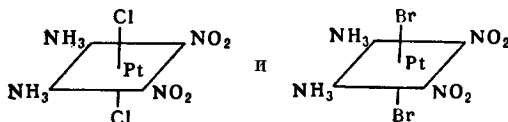
Характер связей в комплексе (степень ковалентности или ионности) зависит как от положения элемента — центрального иона в периодич. системе, так и от его состояния окисления. Поэтому для разных элементов или для одного и того же элемента в разных валентных состояниях последовательность изменения Т. аддендов, вообще говоря, различна. Напр., для 2-валентной Pt ряд *т р а н с в л и я н и я* имеет вид:



Для Pt (IV) наблюдается несколько иной порядок изменения Т.: $J^- > Br^- > Cl^- > OH^- > \frac{En}{2} > NH_3, NO_2^-$.

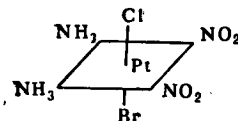
В соединениях Co (III) заместители располагаются в ряд Т. след. образом: $Thio > SCN^- > J^- > NO_2^- > Br^- > Cl^- > OH^-$. Т. характерно для комплексов октаэдрич. или плоского строения, если связи в этих комплексах носят выраженный ковалентный характер. Достоверно установлена справедливость Т. в химии след. элементов VIII гр.: Pt (II), Pt (IV), Ir (III), Rh (III), Co (III), Pd (II). На основании закономерности Т. удается объяснить химич. свойства ковалентных комплексных соединений, напр. правила Курнакова, Пейроне, Йергенсена, возможность протекания реакций совместной кристаллизации в химии Pt (II), Pd (II), Pt (IV) и нек-рых других элементов (см. Комплексные соединения, Платины комплексные соединения, Палладия комплексные соединения). Закономерность Т. позволяет предсказать направление реакций внутреннего замещения, объяснить часто встречающиеся факты преимущественной устойчивости одного из нескольких изомеров, предвидеть различия в некоторых физико-химических свойствах изомеров (электропроводность растворов, кислотно-основные свойства, оптические и т. д.), наметить пути синтеза веществ с заранее предсказанными свойствами.

Так, например, два однотипных соединения,

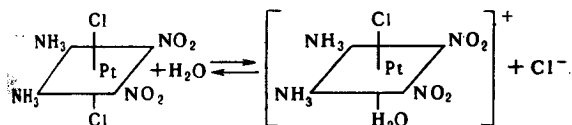
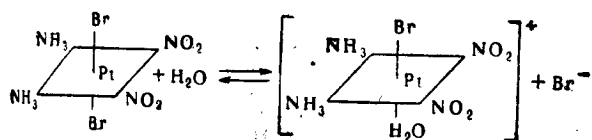


отличающихся только природой сильно трансактивных групп, на координате галоген—платина—галоген, при совместной кристаллизации эквимолекулярных коли-

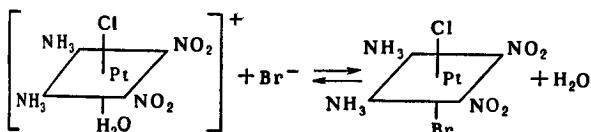
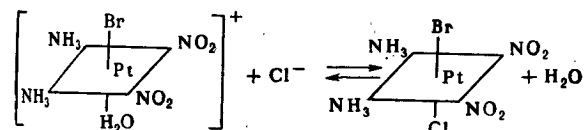
честв полностью переходят в



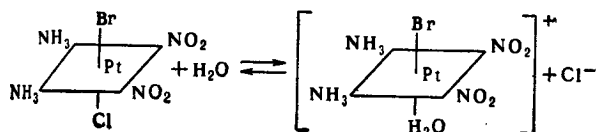
Причины этого явления таковы. В растворе каждого из рассматриваемых соединений наблюдается равновесие:



Освободившиеся хлорид- и бромид-ионы при смешивании растворов могут вступать в реакции внутрисферного замещения:

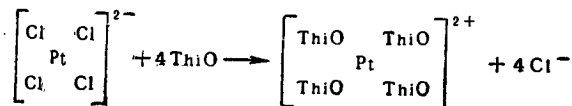


В полученном таким образом смешанном бромохлоросоединении лабильной оказывается только хлор-группа, поскольку Br^- более трансактивен, чем Cl^- .

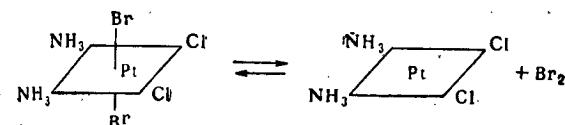


Таким образом, Br^- выводится из сферы реакции, и поэтому смесь исходных веществ образоваться не может.

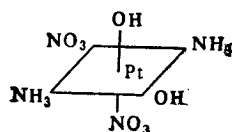
Закономерность Т. позволяет объяснить, почему нек-рые соединения не могут быть получены вовсе. Напр., при действии тиомочевины на галогеносоединения $\text{Pt}(\text{II})$, не содержащие транс-диаминокоординаты, образуются соединения тетраминоряда: комплексы же типа $(\text{Thio X})_2\text{Pt}$, содержащие две молекулы Thio в *цис*-положении, не получаются, т. к. вследствие повышенного трансвлияния Thio -группы на X -группу последняя приобретает высокую подвижность и замещается на молекулу Thio :



К оценке превращений комплексов на основе Т. всегда следует подходить с учетом остальных реакций, к-рые могут протекать в р-ре комплексов, напр. окислительно-восстановительного взаимодействия в растворе:

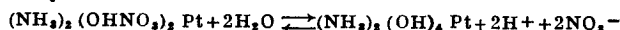


Иногда, особенно если в соединении присутствуют группы, дающие с центральным ионом ионные связи, напр. NO_3^- , взаимодействие с растворителем на основе Т. осложняется процессами гидролитич. распада. Так, несмотря на низкое Т. групп NO_3^- и OH^- , комплекс



в растворе полностью гидро-

лизуется:



Т. комплексных соединений в растворенном состоянии сравнительно хорошо изучено.

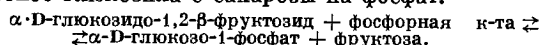
Изучение ряда физико-химич. свойств (термич. устойчивости, инфракрасных спектров) комплексных соединений в твердом состоянии показало, что, кроме Т. внутрисферных заместителей, на этих свойствах сказывается электростатич. взаимодействие ионов, находящихся в узлах кристаллич. решетки, а это часто очень сильно искажает наблюдаемую картину, и не удается наблюдать четкого соответствия между характером изменения рассматриваемого свойства и силой Т. аддендов.

Относительно природы описанного явления пока не существует единого мнения. Согласно одним представлениям, Т. проявляется в увеличении скорости реакций в растворе. С другой стороны, ряд фактов свидетельствует о том, что положение равновесия одностипных реакций, в которые вступают одностипные вещества, отличающиеся только внутрисферными заместителями, зависит от Т. этих заместителей.

Лит. см. при ст. Комплексные соединения.

Н. Н. Желиговская.

ТРАНСГЛИКОЗИЛИРОВАНИЕ — ферментная реакция обратимого переноса гликозильных групп без изменения валентностей донора, акцептора и переносимой группы. Примером реакции Т. может служить перенос глюкозила с сахарозы на фосфат:



Остаточные радикалы донора и акцептора могут быть как сахарами, так и агликонами. Ферменты реакций Т. носят название трансгликозиллаз.

Т. является реакцией замещения и может протекать в виде единичной и двойной перестановки. В первом случае происходит прямой перенос гликозила от донора на акцептор; связь в образовавшемся соединении возникает до или одновременно с разрывом связи донора; при этом происходит оптич. инверсия переносимого гликозильного радикала. Единичная перестановка происходит в случае, если углеродный атом в соединении донора асимметричен. При двойной перестановке вначале образуется комплекс фермент-гликозил, связанный ковалентной связью и образующий с акцептором конечный продукт реакции с освобождением фермента. В этом механизме перестановки первая инверсия сменяется второй и т. обр. восстанавливается первоначальная конфигурация гликозила.

Т. протекает только при наличии двух субстратов — донора и акцептора; ферменты, катализирующие реакции переноса, одновременно воздействуют на обе молекулы, причем специфичность трансгликозилаза определяется строением как донора, так и акцептора. Нек-рые трансгликозилазы могут быть активированы ионами металлов (напр., трансгликозилаза печени активируется Mg^{2+}).

По своему характеру реакции Т. в основном могут быть разделены на след. классы: 1) реакции переноса с участием фосфорилированных сахаров, катализируемые фосфорилазами; 2) реакции переноса с участием нуклеотидов, содержащих сахара; 3) реакции переноса без участия фосфорных эфиров, катализируемые трансгликозилазами нефосфоролитич. типа. В последнюю группу входят реакции ферментативного гидролиза сахаров.

Фосфорилазы катализируют обратимый перенос гликозила на ортофосфат с образованием гликозил-1-фосфата. В качестве донора может быть использован гликоген (у животных), крахмал (у растений), мальтоза (у бактерий) и др.

Большую роль во взаимопревращениях сахаров и в синтезе гликозидов, олигосахаридов и полисахаридов играют нуклеотидфосфаты сахаров. Известно несколько десятков природных нуклеотидов, содержащих гликозилы, нуклеозидным компонентом к-рых может быть уридин, аденин, гуанозин, цитидин и тимидин.

В реакциях Т. в основном принимают участие уридиновые производные у животных и адениновые у растений. В тканях животных и человека найден фермент, активируемый D-глюкозо-6-фосфатом, к-рый катализирует перенос гликозила с уридиндифосфат-глюкозы на (α -1,4-глюкозил)_n, осуществляя синтез гликогена. В растениях обнаружены трансгликозилазы, способствующие образованию сахарозы или сахарозо-6-фосфата; бактериальная трансгликозилаза способствует образованию клетчатки, пневмококковая — уридиндифосфатгалактозы и уридиндифосфат-глюкуроновой к-ты и т. д.

Трансгликозилазы нефосфоролитич. типа можно разделить на 2 группы: 1) ферменты, катализирующие межмолекулярный перенос гликозидов; 2) ферменты, катализирующие внутримолекулярный перенос. К первой группе можно отнести такие ферменты, найденные у микроорганизмов, как декстранса-харараза и декстрандекстриназа (катализируют синтез декстрана из сахарозы или из декстринов), левансахараза и амилосахараза (катализируют синтез из сахарозы левана или гликогенподобного полисахарида), несколько видов амилаз (принимают участие в расщеплении полисахаридов), дрожжевые инвертазы (катализируют перенос фруктозила), β -галактозидазы (переносят галактозные остатки). У высших растений был открыт D-энзим, катализирующий обратимое диспропорционирование мальтодекстринов в клубнях картофеля, несколько видов инвертаз, осуществляющих перенос фруктозного остатка, и др. У животных и человека были обнаружены трансгликозилазы, участвующие в синтезе олигосахаридов с α -1,4-связями. Ко второй группе относится Q-энзим картофеля, катализирующий превращение цепей амилозы с α -1,4-связями в разветвленные цепи амилопектина с α -1,6-связями.

Ветвящий фактор печени и сердца животных переносит часть гликозильной цепи из α -1,4- в α -1,6-положение.

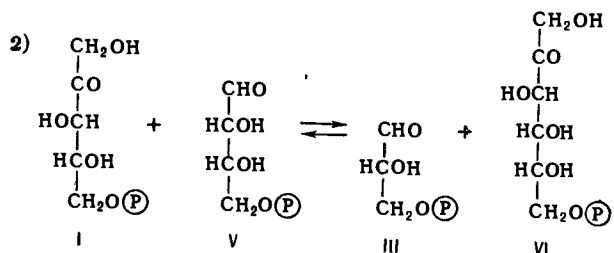
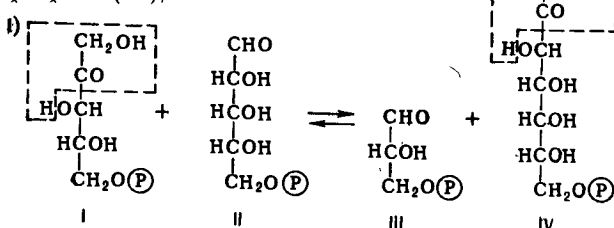
Т. играет важную роль в процессе обмена углеводов в тканях животных, растений и у микроорганизмов, являясь основным путем как биосинтеза, так и распада олиго- и полисахаридов в биологических системах.

Лит.: Dedonder R. A., Annual Rev. Biochem., 1961, 30; Писаренко Н. Ф., Петрова А. Н., Усп. биол. химии, 1963, 5.

ТРАНСКЕТОЛАЗА (гликольальдегидтрансфераза; систематич. название D-седогеулозо-7-фосфат: D-глицеральдегид-3-фосфат — гликольальдегидтрансфераза; шифр 2. 2. 1. 1 — см. Номенклатура и класси-

фикация ферментов) — фермент, катализирующий межмолекулярный перенос гликольальдегидного остатка от молекулы кетозы на молекулу альдозы. Т. относится к классу *трансфераз*; присутствует во всех изученных животных и растительных тканях, а также в микроорганизмах. В тканях животных активность Т. наиболее высока в печени, наименее — в скелетных мышцах. Т. локализована в цитоплазме и после разрушения клеточных структур обнаруживается во фракции растворимых белков. У фотосинтезирующих растений ок. 20% Т. связано с хлоропластами.

Т. катализирует две важнейшие реакции *пентозного цикла*: 1) перенос гликольальдегидного остатка от ксилулозо-5-фосфата (I) на рибозо-5-фосфат (II) с образованием 3-фосфоглицеринового альдегида (III) и седогеулозо-7-фосфата (IV);



(P) — остаток фосфорной кислоты — $\text{OPO}(\text{OH})_2$

2) перенос гликольальдегидного остатка от ксилулозо-5-фосфата (I) на эритрозо-4-фосфат (V) с образованием фруктозо-6-фосфата (VI) и 3-фосфоглицеринового альдегида (III). Обе реакции обратимы.

Константа равновесия 1-й реакции составляет 1,2. Во 2-й реакции равновесие смещено в сторону образования фруктозо-6-фосфата и константа равновесия составляет 10,3.

Т. получена в кристаллич. виде из печени животных, листьев шпината и дрожжей. В состав Т. входит белковый апофермент, *тиаминдифосфат* и ион Mg^{2+} . Неактивный белковый апофермент может быть отделен от тиаминдифосфата и Mg^{2+} диализом, а также осаждением к-той. Добавление тиаминдифосфата вместе с Mg^{2+} к неактивному белковому апоферменту восстанавливает активность Т. Кристаллич. Т. — сложный белок, мол. в. 140 000 $\pm$ 1000; константа седиментации 7,34 единиц Сведберга, константа диффузии $5,0 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$; оптимум активности при pH 7,6; *Михалиса константа* для ксилулозо-5-фосфата составляет $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, для рибозо-5-фосфата $4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ и для фруктозо-6-фосфата $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Т. очень стереоспецифична: в качестве субстрата м. б. использован только D-глицеральдегид-3-фосфат, в то время как с L-глицеральдегид-3-фосфатом Т. совершенно неактивна.

Активность очищенных препаратов Т. определяют методами, основанными на спектрофотометрич. определении количества образующегося 3-фосфоглицеринового альдегида или же на колориметрич. определении

седогентулозо-7-фосфата с цистеинсерной к-той (м-е-т-о-д Д и ш е). В тканевых гомогенатах и гемолизатах крови Т. определяют по суммарной убыли пентоз или образованию гексоз (при использовании рибозо-5-фосфата в качестве субстрата). Молекулярная активность Т. составляет 3400 мин^{-1} ксилулозо-5-фосфата. Мощным ингибитором Т. служит окситаминадифосфат, являющийся антагонистом *тиамина*. Неорганич. фосфат в концентрации выше $0,01 \text{ M}$ тормозит Т.

Механизм каталитич. действия Т. состоит в образовании промежуточного соединения между молекулой субстрата, напр. ксилулозо-5-фосфата, являющегося донором гликоальдегидного остатка, и тиаминдифосфатом, входящим в состав Т. (см. *Тиаминдифосфат*).

В ходе дальнейших превращений гликоальдегидный остаток переносится на молекулу альдегида — акцептора, напр. на рибозо-5-фосфат или эритрозо-4-фосфат с образованием соответствующих продуктов реакции.

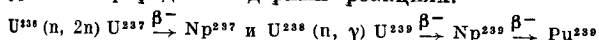
Т. играет важную роль в *обмене веществ*. Катализируемые Т. реакции способствуют нормальному функционированию пентозного цикла, к-рый является в животных тканях основным источником восстановленного никотинамид-аденин-динуклеотидфосфата (НАДФ-Н₂, см. *Кодезидрогеназы*) и единственным источником рибозо-5-фосфата для таких важнейших процессов как синтез нуклеиновых к-т, белков и липидов. Не менее важная роль принадлежит Т. в обеспечении процессов фотосинтеза у растений.

Определение активности Т. в эритроцитах человека является наиболее специфич. клинич. способом выявления начальных форм авитаминоза В₁, т. к. Т. очень чувствительно реагирует на обеднение организма тиаминном.

Очищенные препараты Т. используют для количественного определения ксилулозо-5-фосфата. Белковый апофермент Т. применяют для количественного определения тиаминдифосфата.

Лит.: Классификация и номенклатура ферментов, пер. с англ., М., 1962; Химические основы процессов жизнедеятельности, М., 1962, с. 174; The enzymes, ed. P. D. Boyer [a. o.], v. 5, 2 ed., N. Y.—L., 1961, p. 397; B r i n M., Amer. J. Clin. Nutr., 1963, 12, № 2, 107. В. Б. Спиривеев.

ТРАНСУРАНОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ (за урановые элементы) — радиоактивные химич. элементы, расположенные вслед за ураном в конце периодич. системы Менделеева; ат. номера Т. э. $Z \geq 93$. Большинство известных сейчас Т. э. ($Z = 93—103$) принадлежит к числу *актинилов*. Элемент № 104 предположительно является аналогом *гафния*. Все изотопы Т. э. обладают периодами полураспада, значительно меньшими, чем возраст Земли. Поэтому Т. э. отсутствуют в природе и получают искусственным путем, посредством различных ядерных реакций. Лишь первые два Т. э. — нептуний Np ($Z = 93$) и плутоний Pu ($Z = 94$) — были уже после их искусственного получения обнаружены в природе в виде ничтожных примесей к урану: один атом Np²³⁷ на 550 млрд. атомов U²³⁸ и один атом Pu²³⁹ на 100 млрд. атомов U²³⁸. Эти изотопы непрерывно образуются из урана в природных ядерных реакциях:



и названные равновесные их количества определяются соотношением скорости их образования и последующего α -распада. Нейтроны, обеспечивающие образование нептуния и плутония из природного урана, обязаны своему появлению трем источникам: космич. излучению, спонтанному делению ядер урана и реакциям типа (α, n) между α -частицами, испускаемыми ураном, и легкими ядрами, входящими в состав урановых руд.

Предположения о возможности существования. по крайней мере, пяти Т. э. выдвигались еще Д. И. Менделеевым (1872). В первой четверти 20 в. начались поиски первого из Т. э. — элемента 93, к-рый рассматривали вплоть до появления представлений об актинидах как элемент VII группы периодич. системы, химич. аналог марганца. Появился ряд ошибочных сообщений об открытии элемента 93 в природе, было предложено несколько его названий (напр., «богемий», «секваний» и др.). Подлинная история получения Т. э. началась с опытов Э. Ферми и его сотрудников по облучению нейтронами ядер урана. Хотя первые сообщения 1935—38 об образовании при таком облучении многих изотопов Т. э. с $Z = 93—97$ и были опровергнуты позднейшими исследованиями (принимавшиеся за Т. э. новые изотопы оказались осколками деления урана), но все же, в конечном счете, именно путем облучения урана нейтронами был получен в 1940 Э. Макмилланом и Ф. Эйбсоном первый изотоп первого из Т. э. — нептуния (Np²³⁹). В 1941 Г. Сиборгом, Э. Макмилланом, Д. Кеннеди, А. Валем посредством бомбардировки урана дейтронами, в результате ядерной реакции: $\text{U}^{238} (d, 2n) \text{Np}^{238}$

и последующего β^- -распада: $\text{Np}^{238} \xrightarrow{\beta^-} \text{Pu}^{238}$ был получен второй из Т. э. — плутоний. Затем были синтезированы Т. э. 95—103: америций Ам, кюрий Cm, берклий Bk, калифорний Cf, эйнштейний Es, фермий Fm, менделевий Md, элемент № 102 (название пока не общепринято), лоуренсий Lw и элемент № 104. Об элементах 95—102 см. *Актиниды*; лоуренсий был получен весной 1961 А. Гиорсо, Т. Сиккеландом, А. Ларшем и Р. Латимером в ядерной реакции: $\text{Cf}^{252} (\text{B}^{10} \text{ или } ^{11}_2; 5 \text{ или } 6 n) \text{Lw}^{257}$. Изотоп Lw²⁵⁷ имеет период полураспада $T_{1/2} = 8 \pm 2$ сек. и энергию α -частиц 8,6 Мэв. Элемент № 104 был получен летом 1964 Г. Н. Флеровым, Ю. Оганесяном, Ю. Лобановым, В. Кузнецовым, В. Друниным, В. Перелыгиным, К. Гавриловым, С. Третьяковым и В. Плотно в ядерной реакции $\text{Pu}^{242} (\text{Ne}^{22}, 4n) 104^{260}$. Изотоп 104²⁶⁰ имеет период полураспада ок. 0,3 сек., зарегистрированный его распад идет по механизму спонтанного деления. В 1966 для элемента 104 предложено название «Курчатовий» (в честь И. В. Курчатова).

В настоящее время уже не только нептуний и плутоний, но и два следующих Т. э. — америций и кюрий — накоплены в больших количествах, достаточных для их исследований обычными радиохимич. методами, без применения специальной микрометодики. Количества получаемых Bk и Cf исчисляются ныне десятками и сотнями микрограммов, Es ~ 10^{-8} г, остальные Т. э. получают пока в невосемь количествах, причем выход Md, элемента 102, Lw и элемента 104 насчитывается десятками и сотнями атомов.

Т. э. 104—118, следующие за лоуренсием, должны оказаться химич. аналогами элементов конца VI периода менделеевской системы — от гафния до радона. Поэтому особый интерес должно представить исследование их химич. свойств. Перспективы получения новых Т. э. определяются гл. обр. радиоактивным распадом их изотопов. Очевидно, что предел синтеза Т. э. будет достигнут тогда, когда периоды полураспада искусственных изотопов окажутся столь малы, что их ядра станут распадаться в неизмеримо короткие сроки, сразу после их приготовления.

Для изотопов Т. э. наблюдаются четыре вида радиоактивных превращений: бета (β^-)-распад; электронный захват; альфа-распад; спонтанное деление. Характерный для наиболее тяжелых изотопов бета-распад сам по себе не может положить предел числу Т. э., ибо он приводит к увеличению атомного номера элемента; кроме того, бета-распад, как и свойственный относительно легким изотопам Т. э. электронный

захват, происходит относительно медленно: $T_{1/2} > 0,1$ сек. Для еще более легких (нейтронодефицитных) изотопов начинают преобладать α -распад и спонтанное деление, происходящие здесь особенно быстро. Такими изотопами заканчиваются цепочки из нескольких актов β^- -распада, в процессе к-рых несколько нейтронов превращаются в протоны. В результате наиболее устойчивыми изотопами Т. э. оказываются обычно бета-стабильные, не способные ни к β^- -распаду, ни к электронному захвату, т. е. не обладающие ни избытком, ни дефицитом нейтронов. Эти изотопы тоже испытывают α -распад и спонтанное деление, но не столь быстрые, как аналогичные превращения нейтронодефицитных изотопов, и даже более медленные, чем β^- -распад изотопов с сильным избытком числа нейтронов.

Экстраполяции перечисленных радиоактивных свойств известных изотопов Т. э. приводят к выводу о принципиальной возможности синтеза Т. э., по крайней мере, до $Z = 110$. Существует три основных пути такого синтеза. Бомбардировка разных мишеней тяжелыми (многозарядными) ионами позволила получить Т. э. 102, Lw и 104 и, видимо, наиболее перспективна для получения Т. э. 105, а, может быть, и 106, 107. Этот метод дает, однако, наиболее легкие — нейтронодефицитные — изотопы, обладающие самыми малыми периодами полураспада. Длительное нейтронное облучение различных изотопов Pu, Am, Cm в мощных ядерных реакторах лежит в основе программы крупномасштабного накопления Т. э. Так, этим методом удалось уже накопить сотни микрограмм Cf^{252} , начиная же с 1969 предполагается получать значительно больше. Однако этот метод непригоден для получения Т. э., следующих за 102: вместо захвата нейтронов и последующего β^- -распада здесь начнет полностью преобладать деление.

Кратковременное облучение урана потоками нейтронов огромной интенсивности в ядерных и термо-ядерных взрывах позволило получить Т. э. Es и Fm. Механизм такого синтеза Т. э. состоит в поглощении ядрами урана большого числа нейтронов в момент взрыва (напр., $\text{U}^{238} + 17n \rightarrow \text{U}^{255}$) и последующем их

многозвенном β^- -распаде ($\text{U}^{255} \xrightarrow{8\beta^-} \text{Fm}^{255}$). Этот вариант может, в принципе, обеспечить получение наиболее долгоживущих изотопов многих Т. э., однако он сопряжен с большими трудностями быстрого сбора и разделения продуктов подземного взрыва.

Наиболее широкое практич. применение из Т. э. нашел плутоний. Изотоп Pu^{239} является наряду с U^{235} основным ядерным делящимся веществом. Изотоп Pu^{238} , равно как и Cm^{242} , используется во многих изотопных источниках тока, применяемых для питания радиоаппаратуры на навигационных спутниках и использующих с помощью термоэлектрич. преобразователей разогрев окружающего источники материала испускаемыми α -частицами. Изотоп Cf^{252} , испытывающий спонтанное деление с испусканием в среднем около 4 нейтронов, является мощным нейтронным источником — примерно $3 \cdot 10^{12}$ н/сек-г — и находит широкое применение в работах по физике деления ядер.

Лит.: Гольдманский В. И., Новые элементы в Периодической системе Д. И. Менделеева, 3 изд., М., 1964; Хайнд И. К., Сиборг Г. Т., Трансурановые элементы, пер. с англ., М., 1959; Борг Г. Т., Кац Д. Д., Химия актинидных элементов, пер. с англ., М., 1960. В. И. Гольдманский.

ТРАНСФЕРАЗЫ — ферменты, катализирующие перенос различных химич. групп от одних органич. соединений на другие. Т. образуют второй класс ферментов (см. Номенклатура и классификация ферментов); наименования отдельных Т. включают название молекулы, являющейся донором переносимой группировки, название молекулы, акцептирующей

эту группировку, а также название самой переносимой группы. Так, напр., Т., катализирующая перенос фосфата от АТФ на ацетат, наз. «АТФ: ацетат-фосфотрансфераза».

Т. играют важную роль во многих процессах обмена веществ. Наиболее важное значение имеют Т., относящиеся к след. подклассам:

1. Т., осуществляющие перенос одноуглеродных остатков (см. Метилтрансферазы).

2. Т., катализирующие перенос альдегидных и кетонных остатков. В этот подкласс входят два фермента пентозного цикла: *трансальдолаза* и *транскетолаза*.

3. Т., осуществляющие перенос ацильных остатков (см. Трансацилазы).

4. Т., катализирующие перенос гликозильных (мноссахаридных) остатков. К этому подклассу относятся многие ферменты обмена углеводов, в частности *фосфорилаза*, катализирующая фосфоролитич. расщепление крахмала или гликогена. В химич. отношении эта реакция представляет собой перенос остатка глюкозы от полимерной цепочки полисахарида на фосфорную к-ту, в результате чего образуется глюкозо-1-фосфат, а молекула полисахарида укорачивается на одну мономерную единицу. Т. этой группы имеют также большое значение при синтезе ди- и полисахаридов. Примером Т. этого типа может служить фермент, осуществляющий синтез сахарозо-6-фосфата путем переноса глюкозы от уридиндифосфатглюкозы (УДФ-глюкозы) на фруктозо-6-фосфат. Аналогичным образом, путем переноса глюкозы от УДФ-глюкозы на крахмал, происходит удлинение его цепочки (синтез).

5. Т., катализирующие перенос азотистых групп. К ним относятся ферменты обмена аминокислот: *аминотрансферазы* (*трансаминазы*), катализирующие реакции *переаминирования*, а также *амидинотрансферазы*, осуществляющие перенос амидиновой группировки.

6. Т., осуществляющие перенос групп, содержащих фосфор. Важнейшими из этих ферментов являются *фосфотрансферазы*, осуществляющие перенос остатка фосфорной к-ты от АТФ на различные акцепторы: спирты, карбоновые к-ты, енолы, азотистые соединения (подробнее см. *Киназы* и *Фосфокиназы*). Другую важную группу ферментов этого подкласса составляют *нуклеотидилтрансферазы*, принимающие участие в синтезе коферментов — динуклеотидов, а также активированных форм углеводов и липидов.

7. Т., катализирующие перенос групп, содержащих серу. К ним относятся *сульфотрансферазы* (*сульфокиназы*, подробнее см. *Киназы*), катализирующие образование эфиров серной к-ты и фенолов, стероидных соединений и др. веществ путем переноса остатка серной к-ты от т. наз. «активного сульфата», представляющего собой 3'-фосфоаденилсульфат.

Лит.: Классификация и номенклатура ферментов, пер. с англ., М., 1952; Диксон М., Уэбб Э., Ферменты, пер. с англ., М., 1961. В. Б. Спиричев.

ТРАНСФОСФОРИЛАЗЫ — см. *Фосфотрансферазы*.

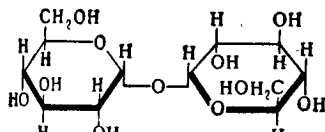
ТРАССИРУЮЩИЕ СОСТАВЫ — пиротехнич. составы, делающие видимой траекторию полета пуль, снарядов и др. быстро движущихся объектов. Т. с., подобно сигнальным составам, делятся на огневые и дымовые. Чаще всего применяяют огневые Т. с., трасса к-рых видима как ночью, так и днем. Трассу дымовых Т. с. можно наблюдать только днем. Огневые Т. с. горят окрашенным или бесцветным пламенем. Составы и свойства Т. с., дающие окрашенное пламя, близки соответствующим *сигнальным составам*, бесцветных Т. с. — *осветительным составам*. Лит. см. при ст. *Осветительные составы* и *Сигнальные составы*. А. А. Шидловский.

ТРАУБЕ — ДЮКЛО ПРАВИЛО — закономерность, характеризующая изменение величины *поверхност-*

ной активности в гомологич. рядах органич. соединений при переходе от данного гомолога к следующему. Т.—Д. п., установленное авторами эмпирически и далее теоретически объясненное Ленгмюром, заключается в том, что при постоянной темп-ре поверхностная активность в ряду возрастает в геометрич. прогрессии, т. е. в постоянное число раз (β) на каждую группу CH_2 . Будучи связан с работой адсорбции (W) выражением $\Delta W = RT \ln \beta$, где ΔW — приращение работы адсорбции на одну группу CH_2 , коэфф. β зависит от темп-ры и природы растворителя (среды). Так, для водных р-ров $\beta_{20^\circ} = 3,5$; $\beta_{80^\circ} = 2,7$; при повышении же темп-ры до критической $\beta \rightarrow 1,0$. Для углеводородных р-ров $\beta_{20^\circ} = 1,1$ – $1,2$; для органич. полярных сред его величина имеет промежуточные значения. Такое закономерное увеличение величины β с повышением полярности сред позволяет рассматривать коэфф. β как характеристику их молекулярных свойств.

Лит.: Ребиндер П. А., Конспект общего курса коллоидной химии, [М.], 1950; Таубман А. Б., Бурштейн С. И., Коллоидн. ж., 1958, 20, № 5, 539. А. Б. Таубман.

ТРЕГАЛОЗЫ (D-глюкозил-D-глюкозиды) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, мол. в. 342,30 — невосстанавливающие дисахариды, построенные из остатков D-глюкозы, связанных гликозидной связью, к-рая образована за счет полуацетальных гидроксидов обоих остатков глюкозы. Известны 3 изомерные Т.: α -, β - и γ -, в к-рых глюкозные остатки существуют в пиранозной форме и к-рые отличаются типом гликозидной связи. В природе встречается только α -, α -изомер; α -, β -Т. (неотрегалола) и β -, β -Т. (изотрегалола) получены синтетически. Т. с фуранозными циклами не получены.



α , α -Трегалоза

Т. — кристаллы, хорошо растворимы в воде, плохо — в большинстве органич. растворителей, оптически активны, в растворах не мутируют. Нек-рые свойства Т. приведены ниже.

Дисахарид	Т. пл., °C	$[\alpha]_D$ (вода)
α , α -Т.	97 (дигидрат) 205 (безводный)	+178,3° (гидрат) +197° (безводный)
α , β -Т.	145	+95°
β , β -Т.	130–135	–41,5°

Т. легко ацетируются, метилируются, окисляются иодной к-той; не восстанавливают р-р Фелинга; кислотами и ферментами гидролизуются до D-глюкозы. α -, α -Т. гидролизуются ферментом трегалазой, к-рый найден в микроорганизмах, растениях и животных. При хроматографич. определении Т. используют реакции с AgNO_3 и щелочью, иодатом и KMnO_4 и др.

α -, α -Т. (α -D-глюкопиранозил- α -D-глюкопиранозид, грибной сахар, микоза) содержится в вициях и высших грибах (спорынья, шампиньоны), нек-рых патогенных бактериях, дрожжах, водорослях, лишайниках и высших растениях, в насекомых (саранча, дубовый шелкопряд и др.), червях, моллюсках, членистоногих и др. беспозвоночных животных.

α -, α -Т. получают обычно из пекарских дрожжей; ее 6-фосфат получен из продуктов ферментации дрожжей, а также из уридиндифосфата глюкозы и глюкозо-6-фосфата. α -, β -Т. получают конденсацией 2,3,4,6-тетра-О-ацетил- α -D-глюкопиранозилбромидом и 2,3,4,6-тетра-О-ацетил- β -D-глюкозой, а также при действии эмульсина миндаля на D-глюкозу; β -, β -Т. получают общими методами синтеза дисахаридов.

Лит.: Лукомская И. С., в кн.: Успехи биологической химии, [Сб.], под ред. Б. Н. Степаненко, т. 6, М., 1964, с. 142; Химия и обмен углеводов, [Сб.], под ред. Б. Н. Степаненко, М., 1965; Birch G. G., Advances Carbohydr. Chem., 1963, 18, 201; The carbohydrates. Chemistry, biochemistry, physiology, ed. W. Pigman, N. Y., 1957; Stannick J. [и др.], Oligosaccharide, Praha, 1962; Methods in carbohydrate chemistry, ed. R. L. Whistler, M. L. Wolfrom, v. 1, N. Y.—L., 1962, p. 370. Л. И. Линевиц.

ТРЕГЕРЫ — см. Носители.

ТРЕНИЕ — сопротивление движению, возникающее в результате молекулярного взаимодействия при относительном перемещении соприкасающихся тел (внешнее Т.) или частей одного и того же тела (внутреннее Т.). Для преодоления этого сопротивления требуется определенная сила, наз. силой Т.

Внешнее Т. Различают два вида внешнего Т. — статическое, или Т. покоя, возникающее тогда, когда оба соприкасающихся тела неподвижны одно относительно другого, и кинетическое, или Т. движения. Статич. Т. измеряется силой, необходимой для начала относительного перемещения соприкасающихся тел, а кинетич. Т. — силой, необходимой для относительного движения трущихся тел с заданной скоростью. Сила статич. Т. обычно превосходит силу кинетич. Т. (для полимеров, однако, наблюдается обратное соотношение). Кроме того, внешнее Т. подразделяется по характеру относительного движения тел на Т. скольжения и Т. качения. Основной закон статич. Т. скольжения был впервые сформулирован Амонтоном в 1699 — сила Т. F , возникающая между соприкасающимися телами при их относительном перемещении, прямо пропорциональна нормальной нагрузке N и не зависит от формы тел и от кажущейся площади контакта: $F = \mu N$, где μ — коэфф. пропорциональности, наз. коэфф. Т. Он зависит от природы соприкасающихся тел и может меняться в очень широких пределах от величины порядка единицы (хорошо очищенные металлич. поверхности) до сотых долей единицы (перемещение твердых тел по тефлону). Вместе с тем коэфф. Т. очень чувствителен даже к малейшим загрязнениям поверхностей Т. (влаги, следы жира и т. п.), что лишает практич. ценности составленные иногда таблицы коэфф. Т. различных тел.

Закон Амонтона носит приближенный характер. Рядом работ было показано, что коэфф. Т. зависит от истинной площади и продолжительности контакта и от др. факторов. В связи с этим было предложено большое число других законов, важнейшими из к-рых являются двучленные законы Б. В. Дерягина и Ф. Боудэна.

Двучленный закон Дерягина (1934) учитывает наряду с внешней нагрузкой N также и силы молекулярного сцепления N_0 , возникающие в местах истинного контакта соприкасающихся тел: $F = \mu(N + N_0)$, где N_0 — равнодействующая сил молекулярного притяжения, пропорциональная обычно площади истинного контакта. Закон Боудэна (1947), применимый гл. обр. к пластичным телам (металлам), связывает силу Т. с напряжением среза и пределом текучести наиболее мягкого из двух трущихся тел: $F = S + S'P$, где S — площадь контакта, S' — напряжение среза, P — поперечное сечение дорожки трения и P — предел текучести.

Закон статич. Т. качения был дан Кулоном (1785): $F = \lambda N/r$, где N — нагрузка, r — радиус катящегося тела и λ — коэфф. Т. Этот закон справедлив в очень узких интервалах изменения r .

Закономерности кинетич. Т. характеризуются зависимостью силы Т. или коэфф. Т. от скорости движения v . На разных объектах наблюдается как уменьшение силы Т. с ростом скорости, так и ее увеличение. В нек-рых случаях имеют место более сложные зависимости, связанные с появлением максимумов или минимумов на графиках $F = F(v)$.

Исключительно большое значение для процесса внешнего Т. имеет смазка, всегда значительно снижающая коэфф. Т. (см. Смазочное действие). В действительности случай истинно внешнего сухого Т. реализуется крайне редко, т. к. роль смазки могут

играть не только жидкости, специально вводимые между трущимися поверхностями, но и случайные загрязнения, всегда присутствующие на поверхностях твердых тел. Во второй половине 19 в. Н. П. Петровым была разработана гидродинамич. теория смазки, относящаяся к тем случаям, когда толщина слоя смазки между трущимися поверхностями достаточно велика, чтобы обладать свойствами объемной фазы.

В тех случаях, когда смазка составляет один или несколько мономолекулярных слоев, имеет место граничное Т. между соприкасающимися телами, закономерности к-рого определяются как свойствами самого слоя смазки, так и взаимодействием этого слоя с трущимися поверхностями твердых тел. Особенно большое значение граничное Т. приобретает при обработке металлов давлением, когда процесс пластификации поверхности обрабатываемого металла в результате адсорбционного понижения прочности (эффекта Ребиндера) приводит к резкому снижению усилий обработки и к улучшению качества поверхности изделий.

Внешнее Т.— широко распространенное явление. Обычно оно нежелательно в разного рода машинах и механизмах, т. к. требует дополнительной затраты энергии и приводит к износу трущихся деталей и повышению темп-ры. Замена подшипников скольжения подшипниками качения (шариковыми и роликовыми) позволила в сотни раз уменьшить силы Т. и повысить долговечность узлов Т. Для понижения Т. скольжения, а часто и Т. качения используют разного рода смазки, а также т. наз. антифрикционные материалы, значительно снижающие силу Т. В нек-рых случаях, наоборот, выгодно увеличить силу Т. (напр., Т. колес автомобилей о дорожный настил или колес локомотива о рельсы, что затрудняет буксование) и тогда используют различные т. наз. фрикционные материалы или фрикционные смазки, увеличивающие силу Т.

Внутреннее Т. Для жидкостей и газов внутреннее Т. определяется их вязкостью. Закон Ньютона (1687) определяет силу внутреннего Т. в жидкости $F = \eta \frac{dv}{dx} S$, где $\frac{dv}{dx}$ — градиент скорости движения жидкости, S — площадь сдвига и η — вязкость. Этот закон справедлив в условиях ламинарного потока, т. е. при послойном скольжении внутри жидкости или газа, к-рое не сопровождается завихрениями. Вязкость η не зависит в широких пределах от скорости и геометрии потока жидкости, но зависит от темп-ры и давления, уменьшаясь с ростом темп-ры и увеличиваясь с давлением.

Внутреннее Т. в газах обуславливается тепловым движением молекул. В результате проникновения молекул более быстро движущегося слоя в слой, движущийся медленнее, возникает сопротивление перемещению одного слоя относительно другого. В отличие от жидкостей, вязкость газов в широких пределах не зависит от давления и с ростом темп-ры возрастает.

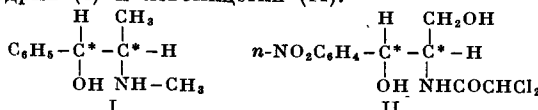
При течении жидкости по трубам имеет место параболич. распределение скоростей в плоскости нормального сечения и, следовательно, градиент скорости непостоянен по сечению: наибольший у стенок и равен нулю по оси трубы. При этом расход жидкости Q (объем жидкости, протекающей за единицу времени) определяется законом Пуазейля — Гагена: $Q = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8 \eta l}$, где Δp — разность давлений на концах трубы, r — радиус трубы, l — ее длина и η — вязкость. При возрастании скорости потока и радиуса трубы течение все в большей мере становится турбулентным (вихревым) и вязкость в этих условиях уже не является физико-химич. константой жидкости (сопротивление движению в большей мере определяется плотностью среды, чем ее вязкостью). Закон

Пуазейля применим к газам, когда r много больше средней длины пробега газовых молекул.

Лит.: Дерягин В. В., Что такое трение, 2 изд., М., 1952; Ахматов А. С., Молекулярная физика граничного трения, М., 1963; Bowden F. P., Tabor D., The friction and lubrication of solids, Oxf., 1950; то же, pt 2, Oxf., 1964; Крагельский И. В., Виноградова И. Э., Коэффициенты трения, 2 изд., М., 1962. В. И. Лихтман.

ТРЕО — приставка для обозначения конфигурации соединений с двумя и более асимметрич. атомами, напр. типа треоэры (см. Тетрозы). Если не все заместители, связанные с обоими асимметрич. атомами, одинаковы, можно, помимо принадлежности к D- или L-рядам, различить два ряда стереоизомеров: *трео*-ряд и *эритро*-ряд. В *трео*-соединениях заместители при обоих асимметрич. атомах углерода расположены в одной и той же последовательности, тогда как для *эритро*-соединений характерно зеркальное расположение заместителей у асимметрич. атомов углерода.

Примерами *трео*-соединений могут служить псевдоэфедрин (I) и левомицетин (II).



ТРЕОЗА — см. Тетрозы.

ТРЕОНИН (трео- α -амино- β -оксимасляная кислота) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, мол. в. 119,12. L-T. — кристаллы; т. пл. 253° (с разл.); $[\alpha]_D^{20} = -30,0^\circ$

(в уксусной к-те); $pK_1(\text{COOH})$ 2,71, $pK_2(\text{NH}_2)$ 9,62, pI 6,16; растворим в воде, нерастворим в спирте, эфире и хлороформе; образует фенилгидразид, т. пл. 157—158°; бруциновую соль, т. пл. 214°; хининовую соль, т. пл. 168°. Конфигурация L-T. соответствует конфигурации D-(—)-треозы; D, L-T. — кристаллы, т. пл. 234—235°. *Эритро*-изомер Т. наз. *алло*-треонином. Т. — ближайший гомолог *серина* и по химич. свойствам вполне аналогичен ему. Определяют Т. в виде ацетальдегида, образующегося при окислении Т. В щелочной среде Т. неустойчив.

Т. входит в состав многих белков; наиболее богаты Т. пепсин, глиадин и фибрин. Т. может быть получен синтетически восстановлением α -нитроацетоуксусного эфира или фенилазоацетоуксусного эфира, альдольной конденсацией ацетальдегида с медной солью глицина, а также из кротовой к-ты. Т. — незаменимая аминокислота. Суточная потребность взрослого человека в Т. составляет 0,5 г. В организме Т. дезаминируется в α -кетомасляную к-ту при участии пиридоксальфосфата. При действии альдолазы Т. распадается на ацетальдегид и глицин. У микроорганизмов Т. синтезируется из гомосерина путем перегруппировки фосфатов. Из белков выделен фосфорный эфир Т. $\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OPO}(\text{OH})_2$. Лит. см. при ст. *Серин*. А. Е. Васильев.

ТРЕОНИНФОСФАТИДЫ (фосфатидилтреонины) — сложные эфиры *треонина* и диглицеридфосфорных (фосфатидных) к-т; относятся к фосфолипидам.

Все Т., выделенные из природных источников, имеют L-конфигурацию. Индивидуальные Т. отличаются друг от друга природой жирнокислотных остатков, входящих в их состав. Наиболее часто в построении природных Т. принимают участие пальмитиновая и олеиновая к-ты.

Т. обнаружены в нервной и др. тканях животных, где они входят в состав *липопротеидов*. Из мозговой ткани Т. выделяются вместе с коламин- и серинфосфатидами и могут быть отделены от последних с помощью хроматографич. методов.

Синтетически Т. могут быть получены фосфорилированием соответствующих диглицеридов POCl_3 с последующей этерификацией образующегося дихлорангидрида бензиловым эфиром N-карбобензоксип-Л-треонина и удалением защитных групп каталитич. гидрированием. Полученный т. обр. дистеароил-Л-глицерилфосфорил-Л-треонин $\text{C}_{43}\text{H}_{84}\text{O}_{10}\text{NP}$, мол. в. 806,1, т. пл. 140—141°, нерастворим в спиртах, ацетоне, этилацетате и уксусной к-те; при нагревании выше 60° растворим в бензоле.

Лит.: Baer E., Eckstein F., J. Biol. Chem., 1962, 237, № 5, 1449. В. Б. Спиричев.

ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ — закон, выражающий изменения энтропии в изотермич. процессах при темп-ре, стремящейся к абс. нулю. Т. з. т. иногда наз. также тепловым законом Нернста, или тепловой теоремой. Он независим от первого и второго законов термодинамики, т. е. не может быть получен из них как следствие.

В результате исследования термодинамич. параметров процессов в области очень низких темп-р В. Нернст (1906) показал, что в этих условиях изменение энтропии ΔS при химич. реакциях, а также фазовых переходах и любых других изотермич. процессах уменьшается с понижением темп-ры и при темп-ре, стремящейся к абс. нулю, обращается в нуль:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad (1)$$

Этот вывод был расширен введенным М. Планком (1911) допущением (наз. часто постулатом Планка), по к-рому не только изменения энтропии ΔS , но и сами энтропии S любого вещества при абс. нуле равны нулю:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (2)$$

Следствия, вытекающие из постулата Планка, нашли хорошее подтверждение в экспериментальных данных различного рода с тем, однако, ограничением, что это допущение относится только к кристаллич. состоянию веществ, точнее, лишь к правильно образованным кристаллам индивидуальных веществ, и то с нек-рыми ограничениями, указанными ниже. Равенство (2) выполняется не только для стабильных, но и для метастабильных кристаллич. веществ. Напр., сера может существовать в двух модификациях — ромбической и моноклинной; термодинамически устойчива при низких темп-рах ромбич. сера, но для обеих модификаций справедливо равенство (2); поэтому для перехода моноклинной серы в ромбическую при $T \rightarrow 0$ выполняется равенство (1). Равенство (2) дает возможность определять т. н. абс. энтропию данного вещества при темп-ре T путем измерения теплоемкости его при темп-рах от 0° К до T и тепловых эффектов всех фазовых переходов, расположенных в этом температурном интервале (см. *Энтропия*).

Т. з. т. часто называют утверждение, выражаемое равенством (2). Важнейшим из следствий Т. з. т. является возможность определять константы равновесия химич. реакций на основе чисто калориметрич. измерений, без непосредственного определения самих равновесий. Эта возможность достигается благодаря тому, что по тепловому эффекту реакции ΔH и значениям энтропии веществ, участвующих в ней, легко рассчитать константу равновесия реакции, пользуясь соотношением:

$$-RT \ln K_a = \Delta Z^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S$$

Этот путь определения химич. равновесий получил в настоящее время очень широкое применение (см. *Равновесие химическое*).

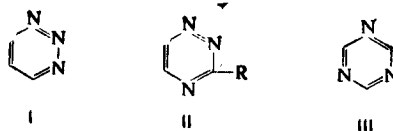
Другим важным следствием Т. з. т. является обращение в нуль теплоемкости всех веществ при $T = 0$, что хорошо подтверждается опытными данными. Важным в принципиальном отношении следствием Т. з. т. является т. н. принцип недостижимости абсолютного нуля, согласно к-рому нельзя достичь темп-ры, равной абс. нулю, при помощи произвольной конечной последовательности термодинамич. процессов. Невозможность абс. нуля не противоречит принципиальной возможности достижения температур, отличающихся от абс. нуля меньше любой заданной конечной величины. В настоящее время достигнута температура ниже 0,00001° К.

Физич. смысл Т. з. т. был выяснен методами квантовой статистич. физики. Его источником является дискретность возможных состояний тел, вытекающая из квантовой теории. Статистич. рассмотрение Т. з. т. позволило выяснить причину того, что для всех веществ в стеклообразном состоянии (их можно рассматривать как переохлажденные жидкости) энтропия вблизи абс. нуля имеет конечное положительное значение. Это вызвано тем, что в стеклообразном состоянии не достигнуто внутреннее равновесие, т. к. молекулы расположены беспорядочно. Есть и нек-рые другие случаи, когда вследствие отсутствия внутреннего равновесия энтропия веществ при абс. нуле не равна нулю.

Развитие ядерной физики показало, кроме того, что в энтропию входят составляющие, обуславливаемые спином ядра и изотопным эффектом. При определении ΔS обычных химич. реакций эти составляющие можно не учитывать, т. к. они не изменяются в ходе таких реакций. Однако равенство (2) приобретает при этом характер условного допущения.

Лит.: Нернст В., Теоретические и опытные основания нового теплового закона, [пер. с нем., 2 изд.], М.—Л., 1929; Киреев В. А., Курс физической химии, 2 изд., М., 1956; Левич В. Г., Введение в статистическую физику, 2 изд., М., 1954; Самойлович А. Г., Термодинамика и статистическая физика, 2 изд., М., 1955; Клейн М., Законы термодинамики, в сб.: Термодинамика необратимых процессов, пер. с англ., М., 1962. В. А. Киреев.

ТРИАЗИНЫ — шестичленные гетероциклич. соединения, в кольце к-рых содержатся 3 атома азота. Известны производные всех трех возможных Т.: видиальные 1, 2, 3-Т. (I), несимметричные 1, 2, 4-Т. (II) и симметричные 1, 3, 5-Т. (III).



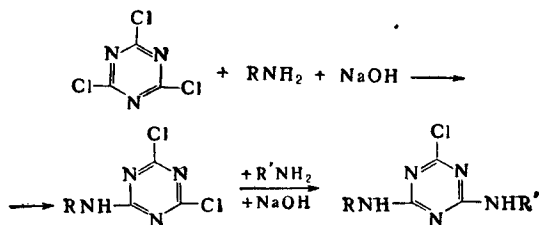
Как и другие *азины*, Т. обладают резко выраженным основным характером, дают соли с к-тами, двойные соединения с пикриновой или пикролоновой к-тами и др.

Наибольшее практич. значение имеют симметричные Т. (*симм-триазины*), к-рые применяют как гербициды, красители и для произ-ва пластич. масс.

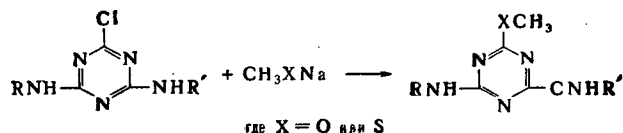
В качестве гербицидов в последнее время приобрели большое значение след. 3 группы производных *симм-Т.*: 2-хлор-4-алкиламино-6-алкиламино-*симм-триазины*; 2-метокси-4-алкиламино-6-алкиламино-*симм-триазины* и 2-метилтио-4-алкиламино-6-алкиламино-*симм-триазины*.

Т. первой группы получают взаимодействием соответствующих аминов с цианурхлоридом в присутствии неорганич. или органич. оснований для связы-

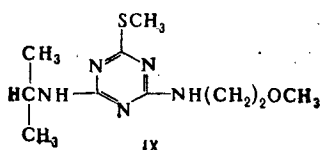
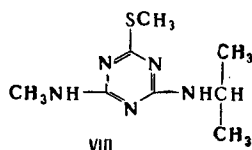
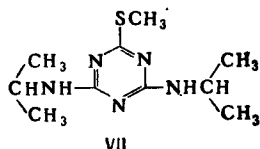
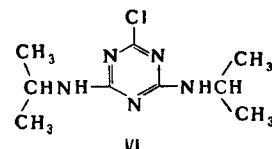
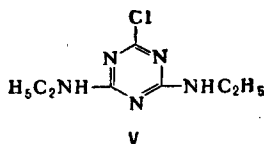
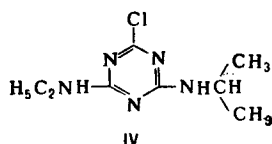
вания HCl. Реакция протекает в 2 стадии:



Т. второй и третьей групп получают реакцией 2-хлор-4-этиламино-6-алкиламино-симм-триазинов с метилатом натрия или метилмеркаптидом натрия соответственно:



В качестве средств борьбы с сорными растениями получили применение след. Т.: атразин (IV) (2-хлор-4-этиламино-6-изопропиламино-симм-триазин), т. пл. 173—175°, растворимость в воде 70 мг/л (20°), ЛД₅₀ 2000—3000 мг/кг (для крыс); симазин (V) [2-хлор-4,6-бис-(этиламино)-симм-триазин], т. пл. 224—225°, растворимость в воде 5 мг/л (20°), ЛД₅₀ 5000 мг/кг (для крыс); пропразин (VI) [2-хлор-



4,6-бис-(изопропиламино)-симм-триазин], т. пл. 212—214°, растворимость в воде 8,6 мг/л (20°), ЛД₅₀ 5000 мг/кг (для крыс); прометрин (VII), [2-метилтио-4,6-бис-(изопропиламино)-симм-триазин], т. пл. 118—120°, растворимость в воде 48 мг/л (20°), ЛД₅₀ 3750 мг/кг (для крыс); Г-34360 (VIII) (2-метилтио-4-метиламино-6-изопропиламино-симм-триазин), т. пл. 84—86°, ЛД₅₀ 1390 мг/кг (для крыс) и Г-36393 (IX) (2-хлор-4-этиламино-6-диэтиламино-симм-триазин), т. пл. 68—70°, ЛД₅₀ 5000 мг/кг (для крыс). Наряду с перечисленными препаратами некое применение в с. х-ве получили также: триэтин (2-хлор-4-этиламино-6-диэтиламино-симм-триазин), симетон [2-метокси-4,6-бис-(этиламино)-симм-триазин], симетрин [2-метилтио-4,6-бис-(этиламино)-симм-триазин], аметрин (2-метилтио-4-этиламино-6-изопропиламино-симм-триазин) и некие другие.

Симазин и атразин широко используют для борьбы

с сорными растениями в посевах кукурузы, пропразин и прометрин — в посевах моркови, проса и других культур.

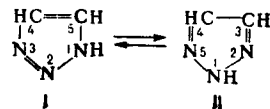
В последнее время триазиновые гербициды широко используют в виде смесей для борьбы с сорными растениями в посевах самых различных культур. Так, препарат, состоящий из 33,3% атразина и 16% прометрина, наз. агелон, применяют для борьбы с сорными растениями в посевах кукурузы и проса, препарат гезаран (3,3—4% симазина, 15% Г-36393 и 24,3% 2М-4ХП) — в посевах озимой пшеницы и ржи, компарол (15% симазина, 40% прометрина и 25% Г-34360) — для борьбы с сорняками в картофеле, горохе, кормовых бобах, чечевице, подсолнечнике и др.

Триазиновые гербициды чаще всего выпускают в виде смачивающихся порошков, содержащих 50% действующего начала, наполнитель и поверхностно-активное вещество. В качестве наполнителя можно использовать мел или каолин. Норма расхода триазиновых гербицидов для большинства препаратов составляет 1—4 кг/га.

Лит.: Smolin E. M., Rapoport L., s-Triazines and derivatives, N. Y.—L., 1959; Мельников Н. Н., Васкаков Ю. А., Химия гербицидов и регуляторов роста растений, М., 1962; Успехи в области изучения пестицидов, пер. с англ., под ред. Н. Н. Мельникова, М., 1962.

Н. Н. Мельников.

ТРИАЗОЛЫ — гетероциклич. соединения общей ф-лы $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$, мол. в. 69,07; различают вицинальные и симметричные Т. В ицинальные Т. (озотриазолы) образуют производные двух таутомерных форм (I и II). Положения при группах СН эквивалентны у N-незамещенных озотриазолов (1, 2, 3- или 1, 2, 5-триазолов), у N-замещенных 1, 2, 5-триазолов (производные II) и неэквивалентны у N-замещенных 1, 2, 3-триазолов (производные I).



Основное соединение этого класса — триазол (озотриазол, V-триазол, I и II). Низкоплавкое вещество с т. пл. 23°, т. кип. 203° и слабым запахом аммиака. Обладает слабо основными свойствами: его соли с минеральными к-тами легко гидролизуются; триазол обладает и слабокислотными свойствами (с Na в эфире выделяет водород); с AgNO_3 образует трудно растворимую в воде серебряную соль. Озотриазолы — соединения ярко выраженного ароматич. характера, устойчивые к действию окислителей. V-Т. получают конденсацией ацетилена с HN_3 : $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{HN}_3 \rightarrow \text{I}$. Симметричные Т. (1, 2, 4- или 1, 3, 4-Т.) — производные таутомерных форм (III и IV). N-замещенные Т. образуют два ряда производных — 1, 2, 4-(III) и 1, 3, 4-триазола (IV). Основное соединение — симметричный Т. (III, IV) — кристаллы без цвета и запаха, т. пл. 120°, т. кип. 260°. Слабое основание: $K_B = 2 \cdot 10^{-12}$. Известна его Ag-соль. Типичное ароматич. соединение, не разрушается при действии сильных окислителей. Дает индофениновую реакцию с изатинном. К производным 1, 2, 4-Т. относится нитрон — реактив на NO_3^- -ион.



Лит.: Неницеску К. Д., Органическая химия, пер. с рум., т. 2, М., 1963, с. 679; Morton A., The chemistry of heterocyclic compounds, N. Y.—L., 1946.

М. П. Преображенская.

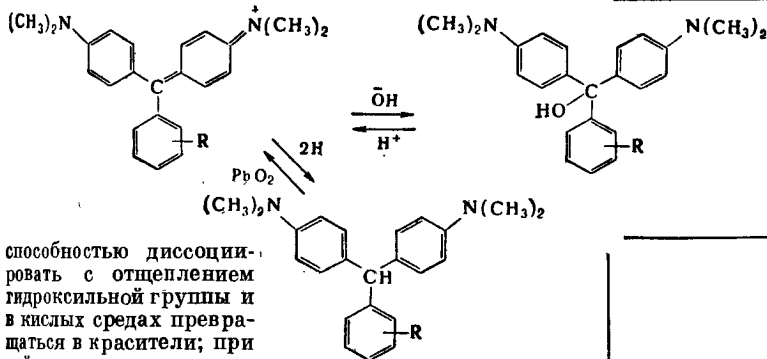
ТРИАРИЛМЕТАНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ — синтетические красители; называются также по их наиболее важной группе трифенилметановыми. Типичные цвета Т. к. — красный, фиолетовый, синий и зеленый. К основным достоинствам относится

яркость и чистота тона; главным недостатком является низкая светостойкость и слабая стойкость к щелочным обработкам.

Аминотрифенилметановые красители (амино-Т. к.) разделяются на следующие группы: малахитового зеленого (I) (диамино-Т. к.) и фуксина (II) (триамино-Т. к.). Они являются солями с окрашенными органич. катионами. Для изображения структуры Т. к. обычно пользуются хиноидными формулами.

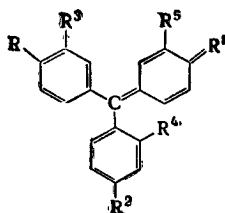
Цвет амино-Т. к. зависит от числа положения и характера аминогрупп, а также других заместителей. Для описания влияния заместителей на положение максимума поглощения в ряду красителей группы малахитового зеленого оказалось пригодным *Гаммета уравнение*.

При действии щелочи амино-Т. к. превращаются в бесцветные карбинольные основания. Они обладают



способностью диссоциировать с отщеплением гидроксильной группы и в кислых средах превращаться в красители; при действии восстановителей Т. к. превращаются в *лейкосоединения* (аминопроизводные трифенилметана), к-рые в свою очередь легко окисляются в красители.

Существует несколько методов синтеза амино-Т. к. Так, фуксин (II) получают окислением смеси анилина с орто- и пара-толуидинами; основной фиолетовый К. (III) — окислением диметанилина:



- I. Малахитовый зеленый $R=R^1=N(CH_3)_2$; $R^2=R^3=R^4=R^5=H$.
- II. Фуксин $R=R^1=R^2=NH_2$; $R^3=CH_3$; $R^4=R^5=H$.
- III. Основной фиолетовый $R=NHCH_3$; $R^1=R^2=N(CH_3)_2$; $R^3=R^4=R^5=H$.
- IV. Бриллиантовый зеленый $R=R^1=N(C_2H_5)_2$; $R^2=R^3=R^4=R^5=H$.
- V. Основной голубой 3 $R=R^1=NH(C_2H_5)$; $R^2=R^3=CH_3$; $R^4=Cl$; $R^5=H$.
- VI. Кислотный ярко-голубой 3 $R=R^1=N(C_2H_5)_2$; $R^2=SO_3Na$; $R^3=SO_3^-$; $R^4=R^5=H$.

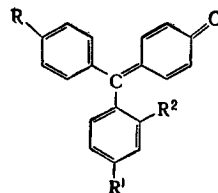
Красители группы малахитового зеленого получают окислением их лейкосоединений. Последние образуются конденсацией ароматич. альдегидов с третичными ароматич. аминами, или диарилкарбинолов с соответствующими производными бензола или нафталина. Амино-Т. к. можно получать нагреванием кетона Михлера с диметиланилином или другими арилами-нами в присутствии хлорокси фосфора (напр., кристаллич. фиолетовый).

К амино-Т. к. основного характера относят также основной ярко-зеленый [бриллиантовый зеленый (IV)], основной голубой 3 (V) и др. Красители эти окрашивают шелк, а по таннино-сурьмяной протраве — хлопок. Они находят применение для крашения орлона. Основные красители с фосфорновольфрамоволибденовой к-той $H_7[P(W_2O_7)_4(Mo_2O_7)]$ образуют светостойкие пигменты, к-рые применяют в полиграфии. К их числу относятся лаки: основной зеленый, основной голубой 3, основной фиолетовый и др. Краситель основной ярко-зеленый применяют, кроме того, как бактерицидное вещество.

Кислотные амино-Т. к. служат для крашения шерсти. Практич. значение имеют только те, к-рые содержат не менее двух сульфогрупп. Наличие сульфогрупп в орто-положении к центральному углеродному атому придает красителям стойкость к действию света и щелочных обработок. Практич. значение

получили кислотный ярко-голубой 3 (VI), кислотный зеленый Ж, кислотный ярко-синий и др. Последний применяют для крашения кожи.

Окситрифенилметановые красители (окси-Т. к.). Практич. значение как протравные красители имеют производные аурин (VII) и бензаурин (VIII) с карбоксильными группами в орто-положениях к оксигруппам:



- VII. Аурин $R=OH$; $R^1=R^2=H$.
- VIII. Бензаурин $R=R^1=OH$; $R^2=H$.
- IX. Феноловый красный $R=ONa$; $R^2=SO_3Na$; $R^1=H$.

К таким производным бензаурина относятся, напр., кислотный хром чисто-голубой, хромоксан цианин Р. Они окрашивают шелк и шерсть после хромирования в чисто-голубой цвет. Аналогичные производные аурин, напр. ауринтрикарбоновая к-та (хромовый фиолетовый), по хромовой протраве красят хлопок в красновато-фиолетовый цвет. Под названием *алюминон* этот краситель используют в аналитич. химии как чувствительный реактив на ион алюминия, с к-рым он образует ярко-красный лак.

К окси-Т. к. относят фтаleineны и сульфофтаleineны, среди к-рых имеются ценные индикаторы. Простейший из них *фенолфтаleineн*, применяют также как слабительное (пурген).

Широкое распространение как индикаторы получили сульфофтаleineны, образующиеся при конденсации ангидрида ортосульфобензойной к-ты с фенолами. К их числу относятся феноловый красный (IX), бромфеноловый синий и др.

Т. к. применяют гл. обр. в произ-ве чернил, карандашей, полиграфич. лаков, для крашения бумаги, мыла и как индикаторы.

Ксантеновые красители и *акридиновые красители* также принадлежат к классу Т. к.

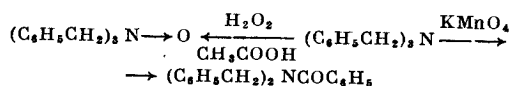
Лит.: К о г а н И. М., Химия красителей, 3 изд., М., 1956, с. 254; В е н к а т а р а м а н К., Химия синтетических красителей, пер. с англ., т. 2, Л., 1957, с. 807. О. Ф. Гинзбург.

ТРИАЦЕТИН (триацетат глицерина, триглицерид уксусн. к-ты) $CH_3COOCH_2CH(OOCCN_3)CH_2OOCCN_3$ — простейшее соединение типа жировых веществ с четным числом атомов углерода в радикале кислоты. Бесцветная жидкость; т. кип. 258—260,

172°/40 мм; d_4^{25} 1,1562; растворим в спирте, эфире и др. органических растворителях. В 100 мл насыщенного водного р-ра при 15° содержится 7,17 г Т. Нек-рые жиры содержат немного Т. Он может быть получен действием уксусного ангидрида на глицерин в присутствии фосфорной кислоты. Окисление Т. ведет к образованию мезоксалево́й кислоты.

Я. Ф. Комиссаров.

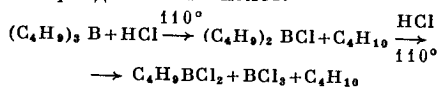
ТРИБЕНЗИЛАМИН $(C_6H_5CH_2)_3N$, мол. в. 287,17—бесцветные кристаллы; т. пл. 92—93°; т. кип. 230°/13 мм; растворим в эфире, хлористом метиле, хлороформе и горячем спирте, очень плохо растворим в воде. С кислотами или галогеналкилами Т. образует устойчивые кристаллич. соли: хлоргидрат (т. пл. 227—228°); бромгидрат (т. пл. 208°); нитрат (т. пл. 120°); иодметилат (т. пл. 184°); иодэтилтат (т. пл. 190°). При нагревании хлоргидрата отщепляется одна бензильная группа; при этом образуется дибензиламин и хлористый бензил. С бромом Т. образует соль $[(C_6H_5CH_2)_2NBr]^+ Br^-$, дающую при нагревании дибензил- α -бромбензиламин, к-рый гидролизуетсá водой, превращаясь в бромгидрат дибензиламина и бензальдегид. Перекисью водорода Т. окисляется в N-окись, а перманганатом калия в ацетоновом р-ре в N, N-дибензилбензамид:



Т. получают обработкой галогенбензилов аммиаком или амидами щелочных металлов. С небольшими выходами Т. получается по *Лейкарта реакции*, а также пропусканием паров бензильного спирта с аммиаком или бензиламином над окисями нек-рых металлов. Т. используют в качестве основного экстрагента для разделения ионов таких металлов, как Nb, Ta, Zr, Hf, Pa, U и др. Т. уменьшает скорость растворения металлов в к-тах, изменяет перенапряжение водорода, является ингибитором коррозии металлов в к-тах.

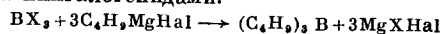
Лит.: Marcus Y., Chem. Revs, 1963, 63, № 2, 158. Н. П. Гамбарян.

ТРИБУТИЛБОР $(n-C_4H_9)_3B$, мол. в. 182,17—бесцветная жидкость; т. кип. 90—91°/9 мм; 108°/12 мм; n_D^{20} 1,4230. Хорошо растворим в органич. растворителях, с водой не смешивается. На воздухе энергично окисляется, хотя, в отличие от *триэтилбора*, обычно при этом не самовоспламеняется: $(C_4H_9)_3BO \rightarrow (C_4H_9)_2BOC_2H_5$. С водой взаимодействует лишь при высокой темп-ре; связь В—С легче расщепляется при действии кислот:



С различной легкостью одна из связей В—С может быть расщеплена также действием галогенов, органич. к-т, спиртов и т. п. Хлор и бром, взятые в избытке, а также щелочная H_2O_2 разрывают все три связи В—С. Т. не образует координационных соединений с простыми эфирами, но, подобно другим бортриалкилам, дает таковые с аммиаком и аминами.

Для получения Т. применимы все общие методы синтеза *борорганических соединений*; для лабораторных работ особенно удобно пользоваться алкилированием галогенидов бора или эфиров борной к-ты бутилмагнийгалогенидами:

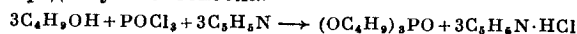


где X=OR или Hal.

Т. применяют в органич. синтезе как катализатор *полимеризации* виниловых мономеров (акрилонитрила, стирола, метилметакрилата и др.).

Лит.: Несмеянов А. Н., Соколик Р. А., Бор, алюминий, галлий, индий, таллий, М., 1964 (Методы элементорорганической химии); G e g g a r d W., The organic chemistry of boron, L.—N. Y., 1961. О. Ю. Охлобыстин.

ТРИБУТИЛФОСФАТ (три-*n*-бутиловый эфир ортофосфорной к-ты) $(C_4H_9O)_3PO$, мол. в. 266,33—бесцветная жидкость; d_4^{25} 0,9727, d_4^{25} 0,976; n_D^{20} 1,4226; η 3,41 *спуаз* (25°); т. пл.—80°; т. кип. 289° (с разл.), 160—162° (15 мм рт. ст.); теплота испарения 55,1 *кал/г* (289°), т. исп. 160°C; $\epsilon=8,0$; растворим в воде (г/г): 0,420 (16°), 0,397 (19°), 0,380 (22°). Растворимость воды в Т.—7% (25°). Смешивается со всеми обычными органич. растворителями. Т. в смеси с др. углеводородами м. б. определен по ИК-спектрам поглощения. Т. химически устойчив, практически не подвергается гидролизу, устойчив по отношению к конц. HNO_3 и только при 16 н. концентрации ее разлагается с образованием ди- и монобутилфосфорной к-т. Т. устойчив к действию многих окислителей, даже таких сильных, как Се (IV) и др.; при нагревании Т. разлагается: 1,2% при 178° за 7 час. и 8,4% при 240°. Т. синтезирован взаимодействием *n*-бутилового спирта с хлорокисью фосфора в присутствии пиридина в среде сухого бензола:



Т. может быть получен также взаимодействием $POCl_3$ с бутилатом алюминия или натрия или окислением бутилфосфита.

Т. широко применяют в аналитич. химии для отделения и разделения элементов методами экстракции, для концентрирования при определении следов металлов, при переработке ядерного горючего, разделения элементов, близких по химич. свойствам, как, напр., редкоземельных или трансурановых элементов. К преимуществам Т. как экстрагента относятся высокие коэфф. распределения ионов металлов в системе вода—Т.—органич. растворители, что позволяет в большинстве случаев достигнуть практически полного извлечения, нелетучесть в широком интервале темп-р, вследствие чего работа с ним безопасна, малая растворимость в воде, малая чувствительность к радиоактивным излучениям, химическая инертность. Из р-ров нитратов Т. экстрагирует U (VI), Се (IV), Zr, Hf, Th, Pu (IV), Ru (VI), PзЭ, Np (IV), Np (VI), Am (VI), Au (III), Fe (III), Sc, Pa (IV). При определенных условиях уран может быть отделен практически от всех элементов. Для экстракции Т. применяют в виде р-ров в различных органич. растворителях (бензол, хлороформ, спирты, эфиры и т. д.); при этом снижаются коэфф. распределения, но увеличивается селективность. Для повышения селективности, кроме того, имеет большое значение применение различных маскирующих комплексобразующих в-в (в особенности комплексонов), а также выбор концентрации Т. в инертном растворителе, концентрации высаливателей и концентрация азотной к-ты. В настоящее время Т. в целях лучшего разделения близких по свойствам элементов (редкоземельные и трансурановые элементы и др.) применяют в смеси др. экстрагентами, как, напр., теноилтрифтороацетоном. Т. применен как пластификатор нитроцеллюлозы и различных пластич. масс, а также как средство, предотвращающее вспенивание.

Лит.: Химия ядерного горючего. Докл. иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955, М., 1956; М о р р и с о н Дж., Ф р е й э р Г., Экстракция в аналитической химии, пер. с англ., Л., 1960; Ф о м и н В. В., Химия экстракционных процессов, М., 1960; Экстракция. Теория, применение, аппаратура. [Сб. ст.], вып. 1—2, М., 1962.

В. А. Бодня, И. П. Ефимов.

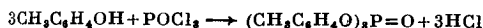
ТРИГЛИЦЕРИДЫ—см. Жиры.

ТРИКРЕЗИЛФОСФАТЫ (трикрезиловые эфиры фосфорной к-ты) $(CH_3C_6H_4O)_3PO$, мол. в. 368,36; три изомера, различающихся положением замести-

телей в бензольном кольце (о-, м- и п-). Т. нерастворимы в воде, растворимы в спирте, эфире, бензоле. Физич. свойства Т. приведены в таблице.

Трикрезил-фосфат	Т. пл., °C	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Вязкость, η спуз
о-Изомер . . .	18	264/20	1,179 (25°)	1,556	119 (25°)
м-Изомер . . .	25—26	273—276/17	1,168 (25°)	—	55 (25°)
п-Изомер . . .	77,5—78	—	1,124 (80°)	—	—
Технич. продукт	< -35	275—280/20	1,16—1,17 (20°)	1,551—1,560	100 (20°)

Т. получают взаимодействием хлорокиси фосфора с крезолами:



реакция катализируется хлористым магнием. В пром-сти Т. получают из технич. крезольной фракции кам.-уг. смолы.

Технич. Т. применяют чистый, а также в смеси с диоктилсебацатом или др. соединениями, в пром-сти пластич. масс как пластификатор поливинилхлорида, нитроцеллюлозы и др. полимерных продуктов. Достоинства Т. как пластификатора: устойчивость к старению, огнестойкость, светостойкость, гидролитич. устойчивость, высокая темп-ра вспышки (250—260° для технич. продукта) и низкая летучесть.

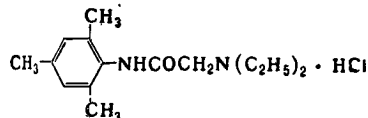
В меньшей степени Т. используется как гидравлич. жидкость, антипенообразователь, присадка к маслам, растворитель, фунгицид, в кабельной пром-сти. Он применяется также в качестве неподвижной фазы в газожидкостной хроматографии.

Технич. Т. токсичен, причем токсичность его возрастает со временем. Физиологич. активность технич. продукта определяется наличием в его составе моно-, ди- и три-о-крезилфосфатов. Кислые о-крезилфосфаты, образующиеся при гидролизе, значительно токсичнее среднего эфира.

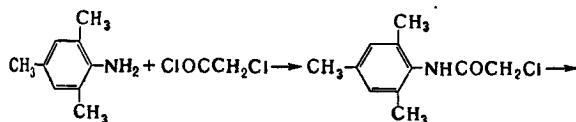
Лит.: Thinius K., Dtsch. Farben-Z., 1956, 10, Н. 8, 287; Н. 9, 327; Henschler D., Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exptl. Pathol. Pharmacol., 1957, 232, Н. 1, 223.

Э. Е. Нифантьев.

ТРИМЕКАИН (мезокаин, хлоргидрат диэтиламина-2,4,6-триметилацетанилида) $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{ON}_2 \cdot \text{HCl}$, мол. в. 283,93 — белый кристаллич. порошок; т. пл. 136—137°; хорошо растворим в воде.



Т. — ацилированный по азоту первичный ароматич. амин, при нагревании с к-тами и щелочами омыляется с образованием 2,4,6-триметиланилина, к-рый дает обычные реакции первичных ароматич. аминов: с нитритом натрия в кислой среде превращается в соль диазотия, к-рая с щелочным р-ром β -нафтола образует азокраситель оранжевого цвета. Количественное определение Т. основано на алкалометрич. титровании спиртового р-ра Т. по фенолфталеину. Т. получают след. образом:



Т. — активное местноанестезирующее средство, вызывает более сильную и продолжительную анестезию, чем новокаин, относительно мало токсичен, не оказывает антисульфамидного действия; применяют для различных видов местной анестезии.

Лит.: Nach V. [idr.], Ceskosl., farmac., 1959, 8, № 6, 326; Nach V., Protiva M., Collect. Czechoslovak Chem. Commun., 1953, 18, № 5, 684; Ж у р а в л е в С. В., Ч у г а е в а В. Д., Мед. пром-сть СССР, 1958, № 3, 21. Л. Н. Яхонтов.

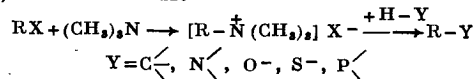
ТРИМЕТИЛАМИН $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, мол. в.

59,11 — бесцветный газ, обладающий стойким неприятным запахом; т. пл. — 124°; т. кип. 3,5°; d_4^{20} 0,662, является основанием ($pK=4,26$); хорошо растворим в воде и полярных органич. растворителях. Т. довольно распространен в природе; содержится в нек-рых растениях, в испражнениях животных; запах селедочного рассола обусловлен его присутствием.

Т. образуется в результате разложения бактериями холина и бетаина и восстановления окиси триметиламина.

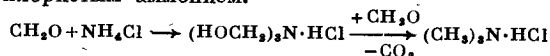
С кислотами Т. дает кристаллич. соли: хлоргидрат, т. пл. 277°; бромидат, т. пл. 244°, иодгидрат, т. пл. 263°, пикрат, т. пл. 216° и т. п. С галогенами также

образуются комплексные соли, напр. $[(\text{CH}_3)_3\text{NBr}]^+\text{Br}^-$, т. пл. 86°. Т. образует также комплексные аммониевые соли при взаимодействии с бромцаном или с алкилирующими агентами. Четырехзамещенные соли аммония, образующиеся при этом, широко используются для алкилирования различных органич. соединений, содержащих связи C—H, N—H, O—H, S—H и P—H:



При окислении Т. дает окись триметиламина, т. пл. 208°.

Помимо методов синтеза, общих для алифатич. третичных аминов, Т. получают конденсацией параформа с хлористым аммонием:



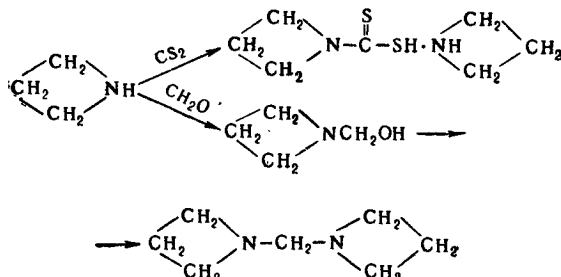
Чистый Т. удобнее всего получать термич. разложением четырехзамещенных аммониевых оснований. Для количественного определения Т. титруют кислотами его водные р-ры. Т. слабо действует на центральную нервную систему.

Применяют Т. в органич. синтезе, в том числе для получения ряда лекарственных препаратов (ацетилхолинхлорид, карбахоллин, бензамон и др.).

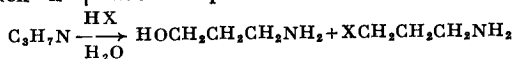
Н. П. Гамбарян.

ТРИМЕТИЛЕНИМИН (азетидин) $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$, мол. в. 57,11 — жидкость с аммиачным запахом; т. кип. 63°; d_4^{20} 0,8436; смешивается с водой и спиртами во всех отношениях. С кислотами Т. образует кристаллич. соли (тетрахлораурат, т. пл. 192°; гексахлорплатинат, т. пл. 203°; пикрат, т. пл. 166—167°).

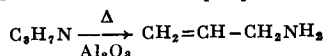
Подобно вторичным алифатич. аминам, Т. алкилируется, ацилируется и нитрозируется по азоту; образует замещенные производные мочевины с цианатом калия, органич. изоцианатами и изотиоцианатами; реагирует с сероуглеродом и формальдегидом:



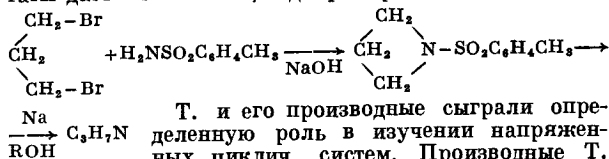
Для Т. характерны также реакции, связанные с раскрытием напряженного 4-членного цикла. При нагревании с галогеноводородными к-тами Т. дает γ-окси- и γ-галогенопропиламины:



С перекисью водорода образуется акролеин и аммиак; эфират трехфтористого бора вызывает полимеризацию Т. Термически Т. довольно устойчив и лишь при 360—365° частично изомеризуется в аллиламин:



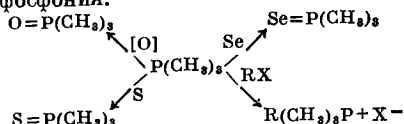
Т. получают с небольшими выходами циклизацией γ-галогенопропиламинов и сухой перегонкой солянокислого триметилендиамина. Лучшие результаты дает синтез из 1, 3-дибромпропана:



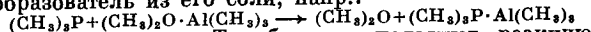
Т. и его производные сыграли определенную роль в изучении напряженных циклич. систем. Производные Т. входят в состав пенициллинов.

Лит.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфила, пер. с англ., т. 1, М., 1953, с. 64. Н. П. Гамбарян.

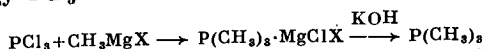
ТРИМЕТИЛФОСФИН $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, мол. в. 76,08—одно из простейших фосфорорганических соединений. Молекула Т. представляет собой правильную пирамиду с атомом фосфора в вершине, расстояние $\text{P}-\text{C}$ 1,846 Å, угол $\text{C}-\text{P}-\text{C}$ 98,6°. Т.—бесцветная жидкость с очень неприятным запахом; т. пл. минус 85,3—84,3°, т. кип. 37,8°, зависимость темп-ры кипения от давления пара выражается уравнением: $\log P_{\text{мм}} = -1518/T + 7,7627$. Теплота сгорания 6943 ккал/моль. В воде нерастворим, растворим в эфире, хлороформе, тетрагидрофуране; на воздухе дымит и загорается. Т. легко окисляется с образованием окиси триметилфосфина, энергично присоединяет серу и селен, превращаясь в соответствующие сульфид и селенид; с алкилгалогенидами образует соли триметилалкилфосфония:



Т.—эффективный комплексообразователь: образует комплексы с HAuCl_4 , CdBr_2 , AuBr_3 ; с многими галогенидами металлов, алюминийорганич. соединениями и др. электрофилами—соли; причем он может вытеснить другой более слабый комплексообразователь из его соли, напр.:



Для получения Т. обычно используют реакцию между PCl_3 и метилмагнийгалогенидом:

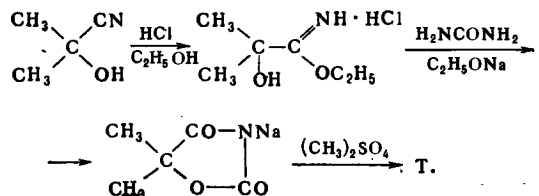


Т. также может быть получен из иодистого фосфина и метанола или диметилового эфира.

Лит.: Kosolapoff G. M., Organophosphorus compounds, N. Y., 1950. Э. Е. Нифантьев.

ТРИМЕТИН (тридигон, 3,5,5-триметилказолидин-2,4-дион) $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$, мол. в. 143,15—белый кристаллич. порошок горьковатого вкуса, т. пл. 45—47°; растворим в воде, легко растворим в спирте, эфире и бензоле. При кипячении Т. с раствором NaOH выделяется метиламин, к-рый обнаруживается по запаху и по посинению влажной красной лакмусовой бумажки в парах кипящей

жидкости. С баритовой водой Т. образует осадок белого цвета. Т. получают из ацетонциангидрина по схеме:



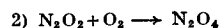
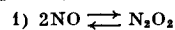
Применяют Т. для лечения малых форм эпилептич. болезни (более эффективен в детском возрасте); при сильных эпилептич. приступах Т. не назначают.

Лит.: Sprielman M. A., J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66, № 8, 1244; Goodman L. S. [a. o.], Amer. J. Med., 1946, 1, 213; Серейский М. Я., Ж. невропатол. и психиатрии, 1952, 52, вып. 12, 21. Л. Н. Ахонтов.

ТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ—реакции, в каждом элементарном акте к-рых участвуют три молекулы (включая в понятие «молекула» и свободные атомы). Скорость Т. р. в газовой фазе (или в разб. жидком р-ре) подчиняется уравнению 3-го порядка. Однако не все реакции 3-го порядка являются тримолекулярными, они могут быть сложными реакциями, т. е. протекать в неск. стадий. Напр., опытные данные по скорости r реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ описываются ур-нием 3-го порядка:

$$r = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] \quad (1)$$

где k —константа скорости, $[\text{NO}]$ —концентрация NO и т. д. Эта реакция, по-видимому, складывается из стадий—быстрой 1) и медленной 2):



Равновесие 1) сминуто в сторону образования NO , так что концентрация N_2O_2 весьма мала. Согласно закону действующих масс

$$\frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} = K_1 \quad (2)$$

где K_1 —константа равновесия стадии 1). Скорость стадии 2) равна скорости реакции, поэтому

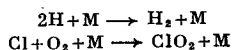
$$r = k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{O}_2] \quad (3)$$

где k_2 —константа скорости стадии 2). Из (2) и (3) следует, что

$$r = K_1 k_2 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] \quad (4)$$

Т. обр., ур-ние (1) получает объяснение, причем $k = K_1 k_2$.

Скорость нескольких реакций с участием NO выражается ур-ниями вида $r = k [\text{NO}]^2 [\text{A}]$, где A —участник реакции. Кинетика этих реакций может быть истолкована так же, как в рассмотренном примере. Все остальные известные газосые реакции 3-го порядка являются процессами рекомбинации (соединения) атомов или простых молекул с участием третьей частицы, отнимающей освобождающуюся в акте реакции энергию. Примерами могут служить реакции

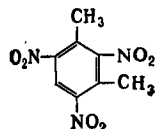


Эти реакции и другие, аналогичные, играют важную роль в цепных процессах, приводя к обрыву цепей (см. Цепные реакции). Энергия активации реакций с участием свободных атомов близка к 0.

Для простейшей оценки числа тройных столкновений в газовой смеси можно принять, что это число во столько же раз меньше числа двойных столкновений, во сколько раз диаметр молекулы меньше средней длины свободного пробега (Боденштейн). Различные

более точные способы вычисления числа тройных столкновений дают результаты, близкие к такой оценке. Ожидаемый теоретически порядок величины константы скорости Т. р. при нулевой энергии активации близок к $10^{10} \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{сек}$; он находится в удовлетворительном согласии с опытными данными для Т. р. Лит.: Кондратьев В. Н., Кинетика химических газовых реакций, М., 1958, § 19; Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г., Курс химической кинетики, М., 1962, гл. 3, § 5; Бенсон С., Основы химической кинетики, пер. с англ., М., 1964, гл. 12, § 15 и 16. М. И. Темкин.

2,4,6-ТРИНИТРОКСИЛОЛ (2,4,6-тринитро-*м*-ксилол; 2,4,6-тринитро-1,3-диметилбензол; ТНКС) $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_6$, мол. в. 241,16 — белые кристаллы ромбич. системы; т. пл. 182°; $d_4^{25} 1,604$;

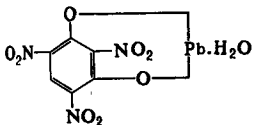


$\Delta H_{298}^\circ = 26,2 \text{ ккал/моль}$, теплота сгорания 971,643 ккал/моль; растворим в большинстве органич. растворителей и HNO_3 , плохо растворим в спирте и CCl_4 . Со спиртовыми растворами щелочей Т. образует

глубоко окрашенные металл. производные типа тротилатов, превосходящие по чувствительности к механич. воздействиям *гремучую ртуть*. Получают Т. нитрованием *м*-ксилола смесью серной и азотной к-т. Нитрование технич. ксилола (смесь *о*-, *м*- и *п*-ксилола и этилбензола) дает технический Т. (ксилил). Тринитропроизводные *о*-ксилола и этилбензола образуют низкоплавкую смесь («ксилиловое масло»), т. пл. 30—40°; после обработки ксирила горячей водой и ксилолом остаются кристаллы, т. пл. 170—176°, состоящие приблизительно из 80% тринитро-*м*-ксилола и 20% тринитро-*п*-ксилола. Т. — вторичное *взрывчатое вещество*, по стойкости и чувствительности близкое к тротилу (см. Тринитротолуол), т. всп. 330°, скорость детонации 6600 м/сек при плотности 1,58 г/см³, расширение в свинцовом блоке 270 см³, обжатие свинцового цилиндрика (брыззанность) 10 мм, предельный заряд гремучей ртути 0,40 г. Т. можно применять аналогично тротилу, а ксилиловое масло — как пластификатор в порохах баллистического типа.

Лит.: Орлова Е. Ю., Химия и технология бризантных взрывчатых веществ, М., 1960; Горст А. Г., Химия и технология нитросоединений, М., 1940. В. Ф. Жилин.

ТРИНИТРОРЕЗОРЦИНАТ СВИНЦА (стифат свинца, ТНРС) $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_9\text{N}_3\text{Pb}$, мол. в. 468,29 — моногидрат свинцовой соли стифиновой к-ты; оранжевые кристаллы; $d 3,1$; нерастворим в воде и обычных органич. растворителях, растворяется в этаноламинах



(~30%, с разл.); при нагревании выше 100° теряет кристаллизационную воду, при темп-ре ~200° разлагается, ~240° — взрывается; теплота взрыва ~370 ккал/кг (Pb-пар). Т. — *инициирующее взрывчатое вещество*; получают из тринитрорезорцина:



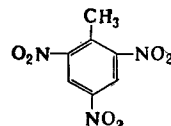
Скорость горения Т. в виде зарядов высокой плотности при атм. давлении составляет 25—30 см/сек, больше, чем у любого из изученных в этом отношении веществ.

Применяют Т. для повышения воспламеняемости первичного заряда в лучевых капсюлях-детонаторах (в качестве добавки к *азиду свинца*) и в т. наз. *накопных* составах [напр., 50% Т. с., 25% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 20% Sb_2S_3 и 5% *тетразена*] капсюлей-детонаторов (см. Средства иницирования), а также в ударных составах для патронных капсюлей-воспламенителей (см. Средства воспламенения).

Лит.: Будников М. А. [и др.], Взрывчатые вещества и пороха, М., 1955. Б. Н. Кондриков.

ТРИНИТРОТОЛУОЛ (тротил, ТНТ, тол, 2,4,6-тринитротолуол) $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_3$, мол. в. 227,13 — бе-

лые кристаллы (технич. продукт — желтые) моноклинной или орторомбич. формы, т. затв. 80,85°, $d_4^{25} 1,6407$, негигроскопичен. Т. плохо растворим в воде, эфире, CS_2 , лучше — в CCl_4 и спирте, хорошо растворим в бензоле, толуоле, ацетоне, хлороформе, пиридине и азотной к-те. Т. — самое распространенное вторичное *взрывчатое вещество*, теплота сгорания 3596 ккал/кг, теплота взрыва 1000 ккал/кг, объем газообразных продуктов взрыва 730 л/кг, скорость детонации 7 км/сек (при плотн. 1,6). Т. менее чувствителен к удару и трению и более безопасен в обращении, чем большинство др. применяемых в технике вторичных взрывчатых веществ (*гексоген*, тэн, *тетрил*).



Т. очень стоек, заметно разлагается лишь при нагревании выше 150°; т. всп. ок. 290°; при атм. давлении горит спокойно, взрыв может возникнуть только при сгорании больших количеств Т. С металлами, а также с др. взрывчатыми веществами Т. не взаимодействует. Конц. азотная к-та и смесь ее с серной к-той при темп-ре выше 110° окисляют Т. С р-рами щелочей Т. образует металл. производные — нестойкие и высокочувствительные взрывчатые вещества, способные к самовоспламенению уже ок. 50°.

Получают Т. нитрованием толуола смесью серной и азотной к-т; технич. продукт наряду с Т. содержит небольшие количества др. изомеров, динитротолуол и др. примеси. Получаемый Т. (сырец) промывают горячей водой и очищают от примесей (несимметричных изомеров, динитротолуола, тетранитрометана и др.) обработкой р-ром сульфата натрия или перекристаллизацией из спирта, толуола и др. Очищенный продукт сушат и гранулируют или получают в виде чешуек.

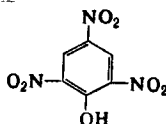
Т. широко применяют для снаряжения снарядов, мин, торпед, боевых частей ракет и др. как в чистом виде, так и в виде смесей и сплавов с другими взрывчатыми — *гексогеном* (смеси ТГ), тэном, аммиачной селитрой (аммотолы), динитронафталином — и невзрывчатыми веществами — алюминием (алюмотол) и др., а также для взрывных работ в пром-сти — иногда в чистом виде (в прямоугольных или цилиндрич. пашках, в гранулах и чешуйках), но гл. обр. во взрывчатых смесях — *аммонитах*, *предохранительных взрывчатых веществах* и др.

Лит.: Орлова Е. Ю., Химия и технология бризантных взрывчатых веществ, М., 1960; Горст А. Г., Пороха и взрывчатые вещества, 2 изд., М., 1957. И. В. Габайцев.

ТРИНИТРОФЕНИЛМЕТИЛНИТРАМИН = см.

Тетрил.

ТРИНИТРОФЕНОЛ (пикриновая кислота) $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, мол. в. 229,11 — желтые кристаллы; т. пл. 122,5°, $d 1,76$, т. кип. 195°/2 мм, $\Delta H_{298}^\circ = 54,4 \text{ ккал/моль}$, теплота взрыва (H_2O — пар) 1050 ккал/кг, теплота сгорания 2671 ккал/кг; при нагревании до темп-ры ~200° разлагается, до ~300° — самовоспламеняется.



Т. слабо растворим в воде, растворим в кипящей воде, этаноле, дихлорэтаноле и 100%-ной серной к-те, хорошо растворим в нитробензоле.

Т. — слабая к-та (несколько более сильная, чем угольная); с металлами дает очень чувствительные к механич. воздействиям, легко воспламеняющиеся и взрывающиеся соли — *пикраты*. При взаимодействии Т. с аммиачной селитрой образуется пикрат аммония и HNO_3 (поэтому Т. не применяется для изготовления *аммонитов*).

Получают Т. нитрованием фенолдисульфокислоты смесью серной и азотной к-т, а также нитрованием хлорбензола до динитрохлорбензола, дальнейшим

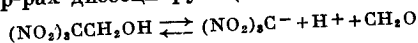
омылением в динитрофенол и нитрованием последнего до Т.

Т. — вторичное взрывчатое вещество; получен в 1771 и в течение почти ста лет использовался как желтый краситель для шерсти и шелка. В конце 19 в., когда было обнаружено, что Т. мощное взрывчатое вещество, его начали применять для снаряжения артиллерийских снарядов как в чистом виде (под названием шимоза в Японии, меланит во Франции, лиддит в Англии), так и в виде сплавов с динитронафталином, динитрофенолом и др. Вследствие склонности к образованию пикратов и повышенной опасности произ-ва и применения Т. был вытеснен другими взрывчатыми веществами (в основном тротилом). Нек-рые пикраты (свинца, калия) используются для изготовления быстрогорящих пиротехнич. составов (см. *Пиротехника*). Пикрат аммония применяется как компонент взрывчатых веществ и порохов. Пикраты нек-рых металлов (напр., К, Na) нерастворимы в воде, что позволяет применять Т. для количественного определения этих металлов в водных р-рах.

Лит.: Горст А. Г., Пороха и взрывчатые вещества, 2 изд., М., 1957; Орлова Е. Ю., Химия и технология бризантных взрывчатых веществ, М., 1960; Будников М. А. [и др.], Взрывчатые вещества и пороха, М., 1955.

Б. Н. Кондриков.

2,2,2-ТРИНИТРОЭТАНОЛ (тринитроэтиловый спирт, β, β, β -тринитроэтиловый спирт) $(\text{NO}_2)_3\text{CCH}_2\text{OH}$, мол. в. 181,06 — гигроскопичные бесцветные кристаллы; т. пл. 72—73°; т. кип. 103°/14 мм, 82°/2 мм; n_D^{20} 1,4578; ограниченно растворим в воде и растворим в большинстве органич. растворителей, хороший растворитель, пластифицирует нитроцеллюлозу. В водных р-рах диссоциирует ($K=3,1 \cdot 10^{-5}$):

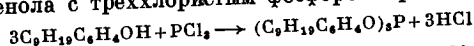


Т. образует сложные эфиры, реагирует с первичными и вторичными аминами по типу конденсации Манниха (см. *Манниха реакция*) с образованием 2,2,2-тринитроэтиламин (амино-формальдегидо-нитропарафиновая конденсация).

Получают Т. конденсацией формальдегида (параформ, формалин) с тринитрометаном; продукт реакции очищают перегонкой небольших порций под пониженным давлением при темп-ре ок. 100° или перекристаллизацией из петролейного эфира и CCl_4 . Влажный Т. термически нестойк (т. всп. 120°); твердый безводный Т. в закрытом сосуде может храниться годами. Т. — вторичное взрывчатое вещество, близкое по взрывчатым характеристикам к нитроглицерину, однако вследствие невысокой термич. стойкости и высокой чувствительности к механич. воздействиям Т. не применяют в качестве самостоятельного взрывчатого вещества. Т. применяют для синтеза различных полинитропроизводных ряда аминов и сложных эфиров.

Лит.: Козлов Л. М., Бурмистров Б. И., Нитро-спирты и их производные, Казань, 1960. В. Ф. Жилин.

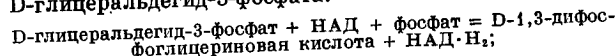
ТРИОНИЛФЕНИЛФОСФИТ (трионилфениловый эфир фосфористой кислоты) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, мол. в. 646,90 — бесцветная жидкость; d_4^{25} 0,9840; n_D^{20} 1,5212; n_D^{25} 375 спуз. Т. — основной компонент антиоксиданта «полиград», используемого для стабилизации каучуков и других высокомолекулярных соединений. Синтезируют Т. взаимодействием n -нонилфенола с трехлористым фосфором при 150°:



Лит.: Peters B., Rev. gén. caoutchouc, 1957, 34, № 12, 1233; Nawakowski A. C., Analyt. Chem., 1958, 30, № 11, 1868. Э. Е. Нифантьев.

ТРИОЗОФОСФАТДЕГИДРОГЕНАЗА (глицеральдегидфосфатдегидрогеназа) — фермент, катализирующий реакцию окислительного фосфорилирования

D-глицеральдегид-3-фосфата:

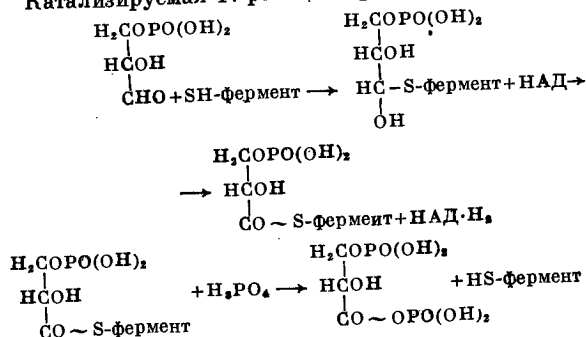


относится к классу *оксидоредуктаз*. Систематическое название фермента — D-глицеральдегид-3-фосфат: НАД — оксидоредуктаза (фосфорилирующая); шифр 1.2.1.12 (см. *Номенклатура и классификация ферментов*). Т. — широко распространенный фермент, присутствующий в большинстве животных и растительных тканей, а также в микроорганизмах. Кристаллич. Т., выделенная из дрожжей экстракцией фосфатным буфером, фракционированием ацетоном и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — белковое вещество с мол. в. 122 000. Кристаллич. Т., выделенная из мышц животных, имеет мол. в. 118 000—137 000.

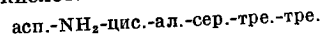
Аминокислотный состав дрожжевой Т. характеризуется преобладанием лизина, гистидина, аргинина, в связи с чем молекула Т. имеет основной характер и обладает высокой изоэлектрич. точкой (рН 8,2). Молекула Т. состоит из двух полипептидных цепей, имеющих, по-видимому, одинаковое строение. N-концевой аминокислотой в каждой цепи является валин, C-концевой — метионин.

Коферментом Т. является никотинамид-адениндинуклеотид (НАД) (см. *Никотинамиднуклеотидные коферменты и Кодегидрогеназы*), с к-рым Т. образует комплекс. В составе нативного комплекса на 1 молекулу Т. приходится 2 молекулы НАД, т. е. молекула имеет, по-видимому, два активных центра. В состав активного центра Т. входят две SH-группы, в связи с чем активность Т. подавляется тяжелыми металлами и такими реактивами на SH-группу, как иодозобензоат, n -меркурибензоат. Добавление цистеина или восстановленного глутатиона реактивирует фермент.

Катализируемая Т. реакция протекает в две стадии:



Установлено, что активная SH-группа, входящая в состав каталитич. центра Т., принадлежит остатку цистеина, входящего в следующую последовательность аминокислот:



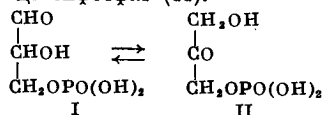
Т. — важнейший фермент *гликолиза*, играет важную роль в энергетич. обеспечении процессов жизнедеятельности. В результате ее действия энергия окисления альдегидной группы D-глицеральдегид-3-фосфата аккумулируется в виде макроэргич. фосфоангидридной связи в молекуле 1,3-дифосфоглицериновой кислоты. Перенос образующегося макроэргич. фосфата на аденозиндифосфорную к-ту приводит к генерации аденозинтрифосфорной к-ты (АТФ). В реакции, катализируемой Т., происходит также восстановление молекулы НАД·Н₂. Перенос электронов от НАД·Н₂ по дыхательной цепи к кислороду (см. *Окисление биологическое и Оксидоредуктазы*) сопровождается генерированием еще 3 молекул АТФ.

Лит.: Химические основы процессов жизнедеятельности, М., 1962; Нейландс Дж., Штумпф П., Очерки по хи-

мкн ферментов, пер. с англ., М., 1958; The enzymes, ed. P. D. Boyer [a. o.], v. 7, 2 ed., N. Y.—L., 1963, p. 243.

В. Б. Спиричев.

ТРИОЗОФОСФАТ-ИЗОМЕРАЗА — фермент, катализирующий изомеризацию D-глицеральдегид-3-фосфата (I) в диоксиацетонфосфат (II).



Систематич. название фермента — D-глицеральдегид-3-фосфат — кетол-изомераза; шифр 5.3.1.1 (см. Номенклатура и классификация ферментов). Равновесие в реакции, катализируемой Т.-и., сдвинуто в сторону образования диоксиацетонфосфата; константа равновесия равна 22.

Т.-и. — широко распространенный фермент, присутствующий в большинстве животных и растительных тканей, а также в микроорганизмах. Т.-и., выделенная в кристаллич. виде из дрожжей, — белок с мол. в. 100 000. Оптимум активности Т.-и. находится при pH 7,0—8,0. Молекулярная активность Т.-и. составляет 945 000 $M \text{ мин}^{-1}$. При 38° активность фермента увеличивается в 2 раза. Неорганич. фосфат в концентрации 0,05 M тормозит активность Т.-и. на 75%. *Мизалиса константа* для D-глицеральдегид-3-фосфата составляет $3,9 \cdot 10^{-4} M$.

Т. играет важную роль в процессе гликолиза, обеспечивая в физиологич. условиях утилизацию диоксиацетонфосфата, образующегося в ходе гликолитич. расщепления глюкозы. Хотя равновесие в указанной реакции сдвинуто в сторону образования диоксиацетонфосфата, однако в физиологич. условиях превращение идет в противоположном направлении, поскольку D-глицеральдегид-3-фосфат непрерывно и с большой скоростью выводится из сферы реакции в результате его окисления другим гликолитич. ферментом — *триозофосфатдегидрогеназой*.

Лит.: The Enzymes, Ed. by P. D. Boyer [a. o.], v. 5, 2 ed., N. Y.—L., 1961, p. 429. См. также лит. при ст. Триозофосфатдегидрогеназа.

В. Б. Спиричев.

ТРИОКСАН (триоксиметилен) — стойкий циклич. тример формальдегида, кристаллизуется в ромбич. иголки; т. кип. 115°; т. пл. 64°; плотность расплавленного Т. 1,17 при 65°; в 100 мл воды (25°) растворяется 21,1 г Т., растворим в обычных органич. растворителях, в особенности в петролейном эфире. Т. не дает альдегидных реакций, обладает свойствами циклич. простого эфира или ацетала. Молекула Т. имеет форму «кресла» с валентными углами около 110°, с расстоянием между атомами C—O 1,41 Å. Т. лишен раздражающего действия, по запаху напоминает хлороформ.

Т. получают перегонкой 50%-ного водного р-ра формальдегида, содержащего 2% H_2SO_4 ; из дистиллята Т. экстрагируют органич. растворителем.

Т. сравнительно устойчив в нейтральной и щелочной средах, медленно гидролизруется в р-рах сильных кислот; при нагревании до 200° испаряется без деполимеризации. При нагревании в присутствии H_2SO_4 , H_3PO_4 , ZnCl_2 или FeCl_3 Т. гладко превращается в безводный формальдегид; при реакции с PCl_5 образует хлористый метил; со спиртами и соляной к-той дает хлорметиловые эфиры ClCH_2OR .

Т. применяют как источник формальдегида. Так, из раствора Т. в трихлорэтилене, содержащем немного ZnCl_2 , можно нагреванием выделять по мере необходимости безводный формальдегид. Т. можно использовать для хлорметилирования органич. соединений. При нагревании с олефинами Т. вступает в *Принса реакцию* с образованием гликолей, метадиксанов и др., а также высокомолекулярных веществ.

Т. один из главных источников произ-ва полиформальдегида (см. Полиоксиметилен).

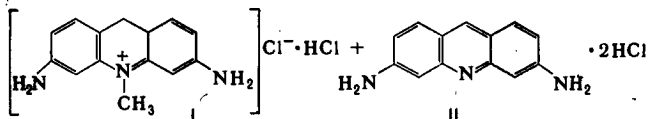
Лит.: Walker J. F., Chadwick A. F., Industr. and Engng Chem., 1947, 39, № 8, 974.

А. Ф. Комиссаров.

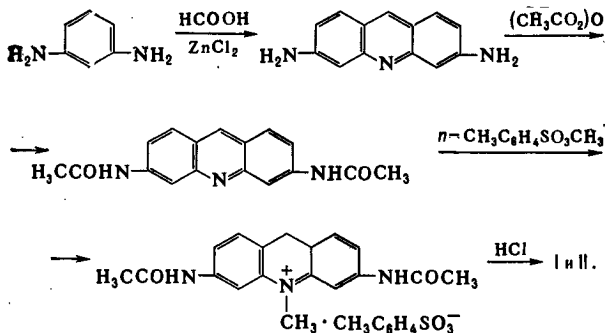
ТРИОКСИМЕТИЛЕН — неточное название продуктов полимеризации формальдегида, основанное на предположении, что при этой реакции образуется только тример. На самом деле после упаривания р-ра формалина остается смесь, содержащая, помимо тримера (см. Триоксан), гидратированные линейные полимеры с концевыми оксигруппами $\text{HOCH}_2(\text{OCH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$, где n может достигать 100. Такую смесь полимеров называют также полиоксиметиленом или параформом.

А. Ф. Комиссаров.

ТРИПАФЛАВИН (акрифлавин, флавакридин) — смесь хлоргидрата хлорида 3,6-диамино-10-метилакри-



диниума $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ (I), мол. в. 296,19 и дихлоргидрата 3,6-диаминоакридина $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl}$ (II), мол. в. 282,18 — оранжево-красный кристаллич. порошок без запаха; легко растворим в воде, растворим в глицерине, хуже — в спирте, трудно растворим в эфире, хлороформе и бензоле. При разбавлении темно-красного 1%-ного водного р-ра Т. в 200 раз появляется зеленая флуоресценция, к-рая при прибавлении разведенной HCl исчезает, а при разбавлении водой появляется вновь. Водный р-р Т. с салицилатом натрия дает осадок желтого цвета (отличие от флуоресцеина). Количественно Т. определяют потенциометрич. титрованием нитратом серебра. Т. получают из *m*-фенилендиамин по схеме:



Т. обладает сильным антибактериальным действием. Употребляется также и в ветеринарии для борьбы с пироплазмозом скота.

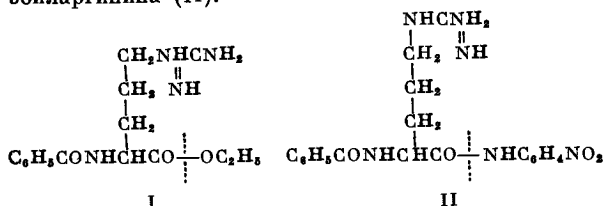
Лит.: Benda L., Ber., 1912, Jg. 45, 2, 1787; Albert A., J. Chem. Soc., 1941, 484; 1948, 1225.

Л. Н. Яхонтов.

ТРИПСИН — один из важнейших протеолитич. ферментов пищеварительного тракта, образующийся в результате активации *трипсиногена*. Т. — щелочной белок, мол. в. 23 000, его изоэлектрич. точка находится при pH 10,8; построен из 223 аминокислотных остатков, образующих одну пептидную цепь; содержит 6 дисульфидных связей, N-концевой аминокислотой Т. является изолейцин, C-концевой — аспарагин. Неочищенные препараты Т. обычно содержат примесь химотрипсина. Чистый Т. может быть получен хроматографией на карбоксиметилцеллюлозе.

Т. избирательно гидролизует пептидные связи, образованные карбоксильными группами основных аминокислот — аргинина и лизина. Т. обладает также эстеразной активностью и катализирует гидролиз эфиров аргинина или лизина. В качестве специфич.

субстратов для определения активности Т. обычно используют эфиры или амиды основных аминокислот с защищенной α-аминогруппой, напр. этиловый эфир N-α-бензоил-аргинина (I) или n-нитроанилид N-α-бензоиларгинина (II):



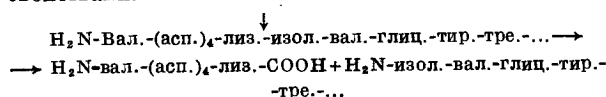
Оптимум действия Т. наблюдается при pH 7,8—8,0. Т. наиболее устойчив при pH 3; он сильно автолизуетсся при pH 5. Ионы Ca^{2+} стабилизируют Т.

Некоторые белки являются ингибиторами Т., полностью подавляющими его протеолитическое действие. Из них наиболее известны: ингибитор из соевых бобов и овомукоид. При действии на Т. диизопропилфторфосфата происходит полная инактивация фермента.

Т. применяют в медицине, биологии, исследованиях, а также для расщепления белков на крупные пептиды при изучении первичной структуры белков.

Лит.: Белки, под ред. Г. Нейрата и К. Бейли, пер. с англ., т. 3, ч. 2, М., 1959; Труды V Международного биохимического конгресса. Симпозиум IV — Молекулярные основы действия и торможения ферментов, М., 1962, с. 50—55, 108—117; Walsh K. A. [a. o.], Proc. Acad. Sci. U. S. A., 1964, 51, № 2, 301.

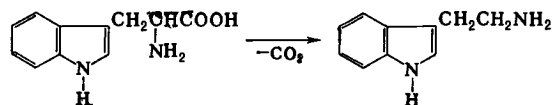
ТРИПСИНОГЕН — белок (молекулярная масса 23 700, изоэлектрическая точка при pH 9,3), вырабатываемый поджелудочной железой животных и превращающийся в результате активации в трипсин. Т. представляет собой полипептидную цепь, состоящую из 229 аминокислотных остатков. Активация Т. — каталитический процесс, протекающий под действием трипсина при pH 8. Установлено, что при действии трипсина на Т. происходит избирательное расщепление только одной пептидной связи, образованной карбоксильной группой лизина (ограниченный протеолиз). В результате от аминоконца полипептидной цепи Т. отщепляется гексапептид, содержащий 4 остатка аспарагиновой кислоты и обладающий ярко выраженными кислыми свойствами:



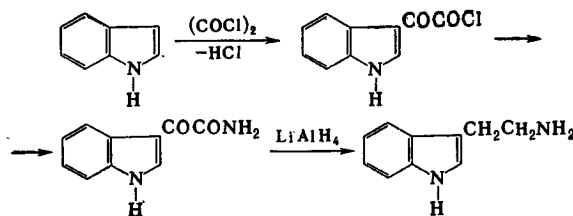
Предполагается, что изменение первичной структуры, вызванное отщеплением активационного пептида (гексапептида), вызывает изменение конформации молекулы и образование каталитически активного участка трипсина. Последний ускоряет превращение Т. в трипсин, т. е. активация носит автокаталитический характер. Активация Т. может происходить и при действии других ферментов, напр. протеиназы из *Penicillium*. Механизм активации при этом остается тем же. В последние годы подробно исследована первичная структура Т., а вместе с тем и трипсина.

Т. получают солевым фракционированием кислого экстракта свежей поджелудочной железы крупного рогатого скота с последующей кристаллизацией при pH 8. Получение чистого Т. затруднено легко протекающей активацией, приводящей к превращению Т. в трипсин.

Лит. см. при ст. Трипсин. В. М. Степанов.
ТРИПТАМИН [3-(β-аминоэтил)-индол] $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2$, мол. в. 160,21 — бесцветные кристаллы; т. пл. 116—117°, растворим в бензоле, ограниченно растворим в спирте. Т. — один из продуктов бактериального декорбацилирования триптофана:



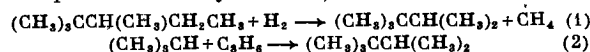
Т. образуется также при разложении стрихнина. Он может быть получен синтетически:



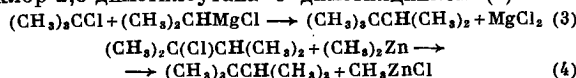
С кислотами Т. образует соли (напр., хлоридрат, т. пл. 243—244°); с бромом дает фиолетовое окрашивание. Т. обладает сильным симпатолитическим и антихолинэстеразным действием. Производные: N-метил-Т. (диптерин) — алкалоид растения *Girgensohnia diprteri* Bge; 5-окси-Т. (серотонин) — важный метаболит человеческого организма; алкалоид буфотенин (N, N-диметильное производное серотонина) содержится в южноамериканском растении *Piptodendron peregrius*, вызывающем галлюцинации.

В. Н. Фросин.

ТРИПТАН (2,2,3-триметилбутан, пентаметилэтан) $(\text{CH}_3)_3\text{CSH}(\text{CH}_3)_2$, мол. в. 100,20 — бесцветная подвижная жидкость с камфарным запахом; т. кип. 80,9°; т. пл. — 24,9°; d_4^{20} 0,69011; n_D^{20} 1,38944; теплота сгорания жидкого Т. 1148,27 ккал/моль (25°); $t_{\text{крит.}}$ 258,3°; $p_{\text{крит.}}$ 29,75 ат; т. воспл. 436°. Т. имеет наивысшее из всех углеводородов октановое число (130). Т. легко изомеризуется под действием алюмосиликатных катализаторов, никеля на алюмосиликате, AlCl_3 с образованием изомеров гептана вплоть до нормального. Т. встречается в некоторых нефтях (напр., в сурахаских и махачкалинских), а также иногда в бензиновых фракциях нефтепереработки. С целью промышленного получения Т. были разработаны способы каталитического деметилирования 2,2,3-триметилпентана под давлением водорода в присутствии никеля на кизельгуре (1), а также термического алкилирования пропилена изобутаном (2):



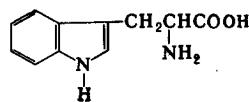
В лаборатории Т. получают из трет-бутилхлорида и изопропилмагнийхлорида (3) или взаимодействием 2-хлор-2,3-диметилбутана с диметилцинком (4)



Т. используют для повышения сортности бензинов.

М. И. Розенгарт.

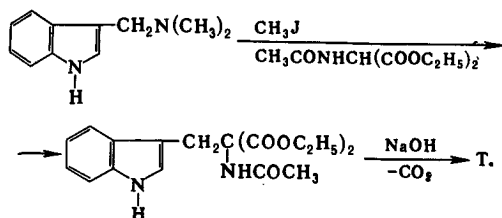
ТРИПТОФАН [β-(3-индолил)-α-аминопропионовая кислота] $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$, мол. в. 204,22 — кристаллы; существует в виде D-Т., L-Т. и D,L-Т. D-Т. — кристаллы, т. пл. 281—282°; $[\alpha]_D^{20} = +32,45^\circ$ (вода). L-Т. — кристаллы, т. пл. 293—295° (из водного спирта); $[\alpha]_D^{20} = -31,5^\circ$ (вода); $pK_1(\text{COOH})$ 2,38, $pK_2(\text{NH}_3^+)$ 9,39, pI 5,89; немного растворим в воде, трудно — в спирте, нерастворим в эфире. L-Т. образует хлоридрат, т. пл. 257°; пикрат, т. пл. 195—196°; пикролонат, т. пл. 203—204° (с разл.); метиловый эфир, т. пл. 89,5°; амид, т. пл. 167—170°; анилид, т. пл. 83—85°. D,L-Т. — кристаллы, т. пл. 283—285°



(из водного спирта); образует тозилат, т. пл. 176°. Водные р-ры Т. имеют слабокислую реакцию.

Т. обладает всеми свойствами 3-замещенных индолов: легко окисляется (напр., хлорным железом в индол-3-альдегид), в щелочной среде неустойчив. Конденсация Т. с альдегидами (с диметиламинобензальдегидом) используется для его количественного и качественного определения. При щелочном плавлении Т. образуется скатол, шавелевая и глиоксиловая к-ты, а при декарбоксилировании Т. — триптами. Т. дает многочисленные цветные реакции, наиболее характерна для Т. *Адамкевича реакция*.

Т. входит в состав многих белков; небольшие количества его содержатся в фибриногене и γ-глобулине крови. При щелочном гидролизе белков Т. разрушается, но может быть получен ферментативным их гидролизом. Синтетически Т. получают из ацетамидомалонового эфира и грамина:



Т. может быть получен из акролеина, или из индол-3-альдегида — общими методами получения α-аминокислот.

Т. — незаменимая аминокислота; для человека суточная потребность в Т. составляет 0,25 г. В организме Т. подвергается сложным превращениям при участии тетрагидроптерилглутаминовой к-ты. Важнейшие продукты превращения Т. — триптами, серотонины и кинуренины. В кишечнике из Т. образуется скатол; из Т. у человека может синтезироваться никотиновая к-та. Микроорганизмы синтезируют Т. из антрапиновой к-ты, фосфорибозопирофосфата и серина.

Лит.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдер-филда, пер. с англ., т. 3, М., 1954. А. Е. Васильев.

ТРИТИЙ — радиоактивный изотоп водорода с массовым числом 3; символ Т, или H^3 . Период полураспада $T_{1/2} = 12,26$ лет; при распаде испускает чрезвычайно мягкие β-частицы ($E_{\text{макс.}} = 18,6$ кэв, $E_{\text{средн.}} = 5,62$ кэв), γ-излучение отсутствует. В природе крайне незначительные количества Т. образуются в результате ядерных процессов, из к-рых главные: реакция $\text{N}^{14} + n \rightarrow \text{C}^{12} + \text{T}$, протекающая при действии нейтронной компоненты космич. излучения на азот атмосферы, и различные реакции, протекающие при действии космич. частиц высоких энергий. Оба этих процесса имеют примерно одинаковую вероятность; в результате постоянно образуется 0,1—0,2 атома Т. в 1 сек., на 1 см² земной поверхности. Образовавшийся Т., окисляясь, включается в состав дождевой воды (в отношении 1 атом Т. на 10¹⁸ атомов легкого водорода). Промышленный способ получения Т. заключается в облучении лития медленными нейтронами в ядерном реакторе (по реакции $^3\text{Li} + n = ^3\text{T} + ^4\text{He}$).

Элементарный Т. — газ (T_2), т. пл. — 252,52°, т. кип. — 248,12°; теплота испарения 333 кал/моль и теплота сублимации 393 кал/моль. Соединение Т. с кислородом T_2O — сверхтяжелая вода — получается при окислении Т. над горячей окисью меди или при электр. разряде. Получено большое число соединений (гл. обр. органических), включающих в себя наряду с обычным, легким, водородом и Т. Для введения Т. в соединения используется ряд способов, в т. ч. обычный синтез с участием изотопной

смеси Т и H^1 , облучение смеси соли лития с органич. соединением в реакторе, в результате чего образовавшийся Т. внедряется в состав соединения, и др. методы. По своим химич. свойствам Т. отличается от обычного водорода гл. обр. разницей скоростей реакций, вызванной разницей в массах.

Для количественного определения Т. и меченых Т. соединений применяют радиометрич. и масс-спектрометрич. методы. Абсолютное определение активности Т. вследствие мягкости его излучения представляет весьма сложную задачу. В последние годы интенсивно развиваются сцинтилляционные методы измерения активности Т., причем обычно вещество, содержащее Т., растворяется в жидком сцинтилляторе.

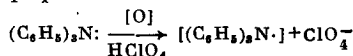
Т. широко используется в реакциях термоядерного синтеза. Так, реакция $\text{H}^3 + \text{H}^2 = \text{He}^4 + n$ идет с выделением 17,6 Мэв на один атом гелия (10¹¹ ккал на 1 кг гелия). Такое большое выделение энергии обуславливает применение Т. как горючего в термоядерных бомбах. Ряд реакций с участием Т. используется для получения пучков моноэнергетич. нейтронов: мишени, содержащие Т., облучаются пучками протонов или дейтронов, причем протекают реакции $\text{H}^3(p, n)\text{He}^3$ или $\text{H}^3(d, n)\text{He}^4$. Т. применяют в качестве «метки» в химич. и биологич. исследованиях. Анализ веществ, содержащих природный Т., позволяет различать нек-рые процессы или определять время их окончания. Так, можно различать дожди океанического и континентального происхождения, т. к. воды последних содержат больше Т. По содержанию Т. в метеоритах можно определять их возраст, а по содержанию Т. в вине и других продуктах — время их приготовления.

Лит.: Бродский А. Н., Химия изотопов, 2 изд., М., 1958; Радиохимия и химия ядерных процессов, под ред. А. Н. Мурина [и др.], М., 1960, гл. 18. В. И. Барановский.

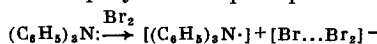
ТРИТИЛ — краткое обозначение трифенилметильной группировки $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ —. Так, трифенилметан называют тританом, трифенилкарбиол — тританолом и т. д.

ТРИТОН — ядро атома трития, обозначается H^3 , или Т. Состоит из одного протона и двух нейтронов. Масса 3,01700 массовых единиц, средняя энергия связи частиц 2,78 Мэв. Спин Т. равен 1/2, магнитный момент $\mu = 2,9788$ ядерных магнетонов. Используется как бомбардирующая частица в ускорителях заряженных частиц. В. И. Барановский.

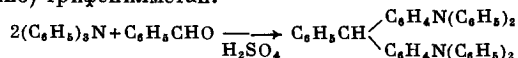
ТРИФЕНИЛАМИН $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$, мол. в. 245,31 — бесцветные кристаллы; т. пл. 126°; т. кип. 348°; в воде нерастворим, плохо растворим в спирте, растворим в эфире, ацетоне, сероуглероде. Т. полностью лишен основных свойств из-за р, π-сопряжения неподеленной пары электронов атома азота с бензольными ядрами; он не дает четвертичных солей и солей с к-тами. Однако в присутствии окислителей Т. образует с к-тами устойчивые окрашенные соли ион-радикала трифениламминия:



Соли амминия образуются и при обработке Т. бромом:

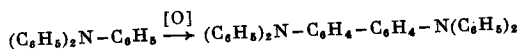


Конц. азотной к-той в р-ре ледяной уксусной к-ты Т. нитруется в пара-положение с образованием моно-, ди- и тринитротрифениламинов. С бензальдегидом в присутствии серной к-ты Т. дает 4,4'-бис-(дифениламино)-трифенилметан:



При окислении Т. также затрагивается лишь пара-положение бензольного ядра, а не атом азота, т. к.

свободная электронная пара на нем крайне дезактивирована; при этом образуется тетрафенилбензидин:

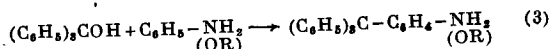
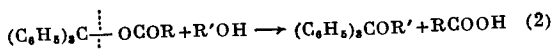
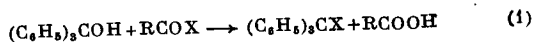


При каталитич. гидрировании Т. образуется в основном трициклогексилламин. Получают Т. нагреванием дифениламина или анилина с иодбензолом в присутствии поташа и медного порошка, обработкой хлорбензола р-ром амида натрия в жидком аммиаке и взаимодействием бромбензола с горячим плавом натрия в анилине или дифениламине. Т. применяют иногда в синтезе красителей.

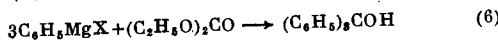
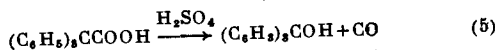
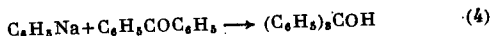
Н. П. Гамбарян.

ТРИФЕНИЛКАРБИНОЛ (трифенилметанол, тританол) $(C_6H_5)_3COH$, мол. в. 260,32 — бесцветные кристаллы; т. пл. 162,5°. Т. нерастворим в воде; растворим в спирте, эфире, бензоле. В сильных минеральных к-тах Т. растворяется с образованием оранжево-желтых р-ров тритил-катиона, устойчивость к-рого обусловлена сопряжением неподеленной пары электронов с π -электронами бензольных ядер. Растворы Т. в пиридине или жидком сернистом ангидриде также диссоциированы и проводят электрич.

ток. Т. легко образует простые эфиры при нагревании со спиртами в бензоле в присутствии *n*-толуолсульфокислоты с азетропной отгонкой воды. Однако с галогенангидридами кислот образуются не сложные эфиры Т., а тритилгалогениды (1). Сложные эфиры Т. получают взаимодействием трифенилхлорметана с солями кислот. При нагревании со спиртами сложные эфиры Т. превращаются в простые эфиры Т. с разрывом алкил-кислородной связи (2). С анилином, фенолом и эфирами фенола Т. дает соответствующие производные тетрафенилметана (3):



Т. получают омылением тритилгалогенидов, окислением трифенилметана, конденсацией бромбензола с бензофеноном в присутствии порошкообразного натрия (4), нагреванием трифенилуксусной кислоты с конц. серной кислотой (5), а также с помощью соединений Гриньяра (6):

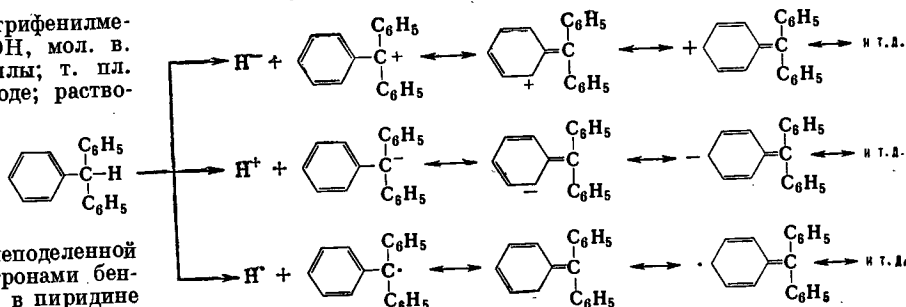


Т. сыграл важную роль в изучении органич. катионов; производные Т. применяют в синтезе триарилметановых красителей.

Лит.: Chemistry of carbon compounds, ed. E. N. Rodd, v. 3, pt B, Amst., 1956, p. 1084. Н. П. Гамбарян.

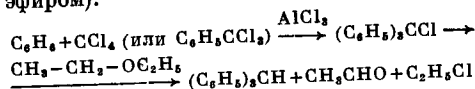
ТРИФЕНИЛМЕТАН (тритан) $(C_6H_5)_3CH$, мол. в. 244,32; известны 2 формы Т. с т. пл. 81° (лабильная форма) и 92,6° (устойчивая форма); т. кип. 360°; d_4^{100} 1,0134; n_D^{100} 1,595; с 1 молекулой бензола образует кристаллосольват (т. пл. 72°). Т. нерастворим в воде, легко растворим в горячем спирте, эфире, бензоле,

хлороформе и сероуглероде. Характерным химич. свойством Т. является высокая подвижность атома водорода у углерода, связанного с тремя бензольными ядрами. Так, с р-рами натрия или калия в жидком аммиаке Т. образует темно-красные р-ры тритилнатрия или тритилкалия; при нагревании Т. с PCl_5 или с бромом получают тритилгалогениды; с тетраацетатом свинца в ледяной уксусной к-те Т. дает тритил-ацетат; хромовой к-той или горячей конц. азотной к-той окисляется в трифенилкарбинол. Подвижность «метинного» атома водорода в различных реакциях обусловлена устойчивостью тритильных ионов или радикалов, образующихся при разрыве связи C—H:



Однако при обработке Т. дымящей азотной к-той на холоду или нитрующей смесью происходит замещение в бензольных ядрах и образуется трис-(*n*-нитрофенил)метан. При гидрировании Т., в зависимости от условий, образуется бензол, толуол либо циклогексилфенилметаны, при нагревании же в присутствии металлич. калия Т. превращается в 9-фенилфлуорен.

Т. получают по Фриделя—Крафта реакции конденсацией бензола с хлороформом, бензилиденхлоридом, четыреххлористым углеродом или бензотрихлоридом в присутствии катализаторов ($AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$ и др.); в случае четыреххлористого углерода или бензотрихлорида получается трифенилхлорметан, к-рый далее восстанавливается растворителем (простым эфиром):



Меньшее значение имеют синтезы Т. из фенилмагнибромидом (или дифенилртути) и хлороформа (или бензальхлорида), конденсацией дифенилкарбинола с бензолом в присутствии пятиокиси фосфора и восстановлением трифенилкарбинола.

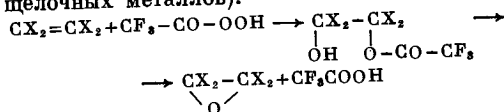
Производные Т. широко применяют как красители (см. Триарилметановые красители).

Лит.: Chemistry of carbon compounds, ed. E. N. Rodd, v. 3, pt B, Amst., 1956, p. 1078. Н. П. Гамбарян.

ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ — группа синтетич. красителей класса триарилметановых красителей.

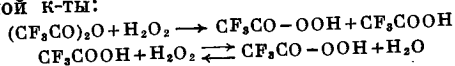
ТРИФЕНИЛМЕТИЛ $(C_6H_5)_3C\cdot$ — первый из полученных в свободном виде радикалов. Открыт М. Гомбергом в 1900 при попытке синтеза гексафенилэтана (ГФЭ) взаимодействием $(C_6H_5)_3CBr$ с Ag. ГФЭ удалось синтезировать только при полном отсутствии воздуха и получить в виде бесцветных кристаллов. Оказалось, что ГФЭ обладает свойствами ненасыщенного соединения. Так, его растворы в бензоле окрашиваются в желтый цвет, связывают кислород с образованием перекиси $(C_6H_5)_3COOC(C_6H_5)_3$, реагируют с иодом с образованием $(C_6H_5)_3CJ$, с NO образуют $(C_6H_5)_3CNO$ и т. д. На основании этих данных было сделано предположение, что ГФЭ в растворах, особенно при нагревании, частично диссоциирован:

колей (при избытке трифторацетат-иона) или до α -окисей олефинов (в присутствии карбонатов или фосфатов щелочных металлов):



Алифатич. или ароматич. альдегиды окисляются до кислот, а кетоны — до эфиров к-т: $R-CO-R' \rightarrow R-CO-OR'$. Первые амины могут быть окислены до гидроксиламинов, нитрозо- и нитросоединений: $R-NH_2 \rightarrow R-NH-OH \rightarrow R-NO \rightarrow R-NO_2$. При окислении р-ами Т. к. альдоксимов или кетоксимов образуются соответственно первичные или вторичные нитросоединения.

Р-ры Т. к. получают действием 90%-ной перекиси водорода на трифторуксусный ангидрид (обычно в р-ре метиленадихлорида) либо прибавлением 90%-ной или 30%-ной перекиси водорода к избытку трифторуксусной к-ты:



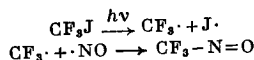
При этом Т. к. образуется мгновенно.

Р-ры Т. к. используют в препаративных целях; предложен метод количественного определения алифатич. альдегидов и кетонов с помощью растворов Т. к.

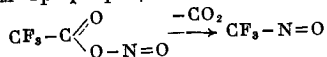
Лит.: Гудлицкий М., Химия органических соединений фтора, пер. с чеш., М., 1961, с. 249. Г. А. Сокольский.

ТРИФТОРНИТРОЗОМЕТАН $\text{CF}_3\text{—N=O}$, мол. в. 99,02 — синего цвета газ; т. кип. $-8,4^\circ$. Т. может быть получен:

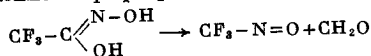
1) действием NO на CF_3J при УФ-облучении:



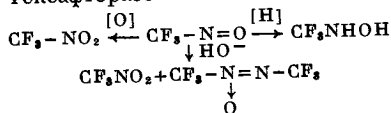
2) пиролизом трифторацетилнитрита:



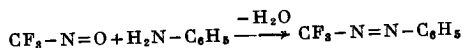
3) разложением трифторацетогидроксамовой к-ты:



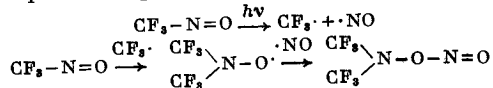
Т. окисляется до трифторнитрометана и восстанавливается до трифторметилгидроксиламина; в присутствии щелочей диспропорционирует до трифторнитрометана и гексафторазоксиметана:



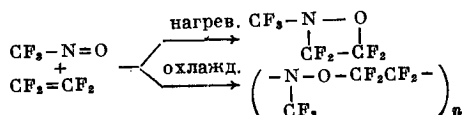
Конденсации Т. с аминами приводит к азосоединениям:



Облучение Т. УФ-светом дает димер — нитрит бис-трифторметилгидроксиламина:



Взаимодействие Т. с тетрафторэтиленом приводит при нагревании к циклодимеру — оксазетидину, а при пониженной темп-ре — к линейному сополимеру:



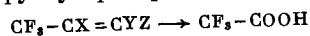
Последний представляет собой эластомер, исключительно устойчивый к окислителям. Б. П. Ляткин.

Б. Л. Дяткин.

ТРИФТОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА CF_3COOH ,
 мол. в. 112,03 — бесцветная жидкость с острым раздражающим запахом, дымит на воздухе, сильно обжигает кожу; т. пл. — $-15,36^\circ$; т. кип. $72,4^\circ$; d_4^{20} 1,489;

η^{20}_D 1,2850; η^{20} 0,00876 *пуаз*. Смешивается с водой в большинстве органич. растворителей. Сильная к-та ($K_{25}=0,588$); разрушает металлы, пробку, резину, бакелит, полиэтилен; инертна к фторопласту и сухому стеклу. Т. к. — сильный комплексообразователь: образует устойчивые соединения с водой ($CF_3COOH \cdot n \cdot H_2O$, т. кип. 105,46°); с простыми эфирами [$3CF_3COOH \cdot 2(C_2H_5)_2O$, т. кип. 102°]; с кетонами ($3CF_3COOH \cdot 2C_6H_5COCH_3$, т. кип. 110°/754 мм); с карбоновыми кислотами ($2CF_3COOH \cdot CH_3COOH$, т. кип. 89,5°/743 мм); со сложными эфирами ($3CF_3COOH \cdot 2CH_3COOC_2H_5$, т. кип. 110,5°/745 мм); с аминами [$3CF_3COOH \cdot 2C_6H_5N(CH_3)_2$, т. кип. 127°/20 мм]. Т. к. образует соли, сложные эфиры ($CF_3COOC_2H_5$, т. кип. 61°); ангидрид, т. кип. 38,5°; галогенагидриды (CF_3COCl , т. кип. 27°); нитрид, т. кип. 63°; амиды (CF_3CONH_2 , т. пл. 74,8° т. кип. 162,5°); амидины, азид. Т. к. взаимодействует с галогенами только при высокой температуре с образованием неустойчивых гипогалогенидов типа CF_3COOF ; р-ры гипогалогенидов, полученные действием галогенов на Ag-соль Т. к., превращают углеводороды в моногалогеналканы, жирные к-ты — в алкилгалогениды, амиды к-т — в N-галогенамиды. Восстановлением Т. к. литийалюминийгидридом получены трифторацетальдегид и трифторметилкарбинол. При действии на Т. к. перекиси водорода равновесно образуется трифторнадукусная к-та $CF_3-CO-OON$, к-рая окисляет олефины α-окиси или в гликоли, первичные амины, нитрозо соединения и оксими — в нитросоединения, кетоны — в эфиры к-т. Р-ры ангидридов к-т в Т. к. ацилируют спирты, глаколи, глицерин, целлюлозу. Водные р-ры нитрита натрия в присутствии Т. к. преобразуют ариламины и ариламиды жирных к-т в арилдиазонийтрифторацетаты, обладающие арилирующим действием.

Т. к. и ее производные получают окислением хромовой или марганцевой k -той фторсодержащих ненасыщенных углеводородов, содержащих трифторметильную группу при кратной связи:



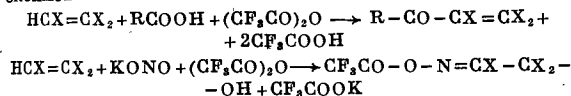
Так, окисление ω , ω -гексафторбутена-2 осуществлено в Англии и в США в полувзаводских масштабах. Фторангидрид Т. к. образуется при прямом фторировании ацетона и производных уксусной к-ты. Электрохимическое фторирование уксусного ангидрида (5—10%-ный р-р в жидком HF) при 20° и анодной плотности тока 0,02 а/см² положено в основу промышленного способа получения Т. к. в США.

Т. к. применяется для произ-ва трифторуксусного ангидрида и в препаративных целях.

Лит.: Tedder J. M., Chem. Revs, 1955, 55, № 5, 787.
Г. А. Сокольский.

ТРИФТОРУКСУСНЫЙ АНГИДРИД ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{O}$),
мол. в. 206,04 — бесцветная жидкость с резким запа-
хом; т. пл. — 65° ; т. кип. $38,5^\circ$; d_4^{25} 1,4951; n_D^{25} 1,2680.
Растворяется в органич. растворителях; при раство-
рении в воде гидролизуетс $\bar{c}$ с образованием *трифтор-*
уксусной кислоты. Т. а. обладает мощным ацили-
рующим действием: при взаимодействии со спиртами
образуются эфиры, с аминами — амиды трифторук-
сусной к-ты; с перекисью водорода — трифторнадук-
сусная кислота. Т. а. обладает промотирующим дей-
ствием при ацилировании к-тами. Спирты, фенолы,

тиоспирты, сахара и даже нуклеотиды образуют соответствующие сложные эфиры при обработке карбоновыми к-тами в р-ре Т. а. При растворении оксикислот в Т. а. образуются лактоны, лактиды, полилактиды или линейные гетероцепные полиэфиры. При обработке спиртов р-рами различных соединений в Т. а. образуются: в случае азотной к-ты нитраты; незамещенной одно- или двузамещенной фосфорной к-ты — соответствующие фосфаты; *n*-толуолсульфокислоты — тозилаты и др. Т. а. промотирует также ацилирование к-тами ароматич. углеводов (кроме бензола и толуола), их галоген-, циан- и нитрозамещенных, эфиров фенолов. Так, при использовании р-ров карбоновых к-т образуются кетоны; в случае сульфокислот — сульфоны; азотной к-ты — нитросоединения; азотистой к-ты и алкилнитритов — нитрозосоединения или диазотизированные соли. Аналогично протекает ацилирование олефинов, арилолефинов и ацетиленов, содержащих атом водорода при кратной связи. Так, при взаимодействии олефинов с р-ром карбоновой к-ты в Т. а. образуются кетоолефины; с р-ром нитритов — трифторацетаты α -оксиксимов



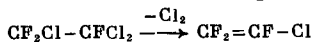
При растворении ненасыщенных к-т олефинового ряда в Т. а. образуются ненасыщенные алициклич. кетоны. Ацилирование ацетиленов р-рами карбоновых к-т в Т. а. приводит к β -дикетонам. При растворении ацетиленовых к-т в Т. а. образуются алициклич. β -дикетоны.

Т. а. получают ангидризаацией трифторуксусной к-ты, напр. ее перегонкой над пятиокисью фосфора (выход более 90%).

Т. а. широко используют в промышленных и препаративных целях в качестве промотирующего средства при ацилировании. Напр., р-р уксусной к-ты в Т. а. применяют при произ-ве ацетатного шелка (Англия, США).

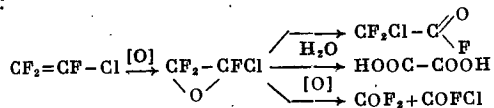
Лит.: Tedder J. M., Chem. Revs, 1955, 55, № 5, 787. Г. А. Соколовский.

ТРИФТОРХЛОРЭТИЛЕН (перфторвинилхлорид) $\text{CF}_2=\text{CFCl}$, мол. в. 116,48 — газ без цвета и запаха; т. замерз. —157,9°; т. кип. —26,8°; $t_{\text{крит.}}$ 105,8°. Нерастворим в воде, растворим в органич. растворителях. Т. получают дехлорированием 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтана (фреона-113) Zn в спирте или H_2 над Ni-, Cu- или Cr-катализатором:



Основные химич. реакции для Т. те же, что и для тетрафторэтилена.

Окисление Т. кислородом при —30° приводит первоначально к окиси Т., к-рая затем подвергается изомеризации, гидролизу или дальнейшему окислению:

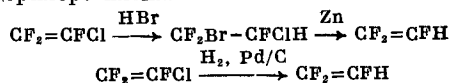


Одновременно наблюдается образование перекисей. Катализич. гидрирование Т. над Pd/C приводит к $\text{CF}_2=\text{CFH}$. Пиролиз Т. в кварцевой или Ni-трубке при 500–800° дает смесь соединений, из которых наиболее важны $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2\text{Cl}$, CF_2-CFCl и CF_2-CFCl . При нагревании в присутствии перекисных катализаторов или при облучении УФ-светом или γ -лучами Т. полимеризуется с образованием

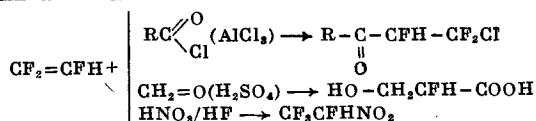
политрифторхлорэтилена (фторопласт-3). Сополимер Т. и $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ применяют в качестве эластомера (СКФ-32). Теломеры Т. используют для получения химически стойких и термостабильных смазок и жидкостей.

Лит.: Кнулянец И. Л., Фокин А. В., Покорение недоступного элемента, М., 1963. Б. Л. Дяткин.

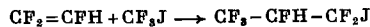
ТРИФТОРЭТИЛЕН $\text{CF}_2=\text{CFH}$, мол. в. 82,03 — газ без цвета и запаха; т. кип. —51°. Т. получают из трифторхлорэтилена:



Типичные для фторолефинов реакции присоединения нуклеофильных реагентов нехарактерны для Т., к-рый сравнительно легко взаимодействует с электрофильными агентами:



Т. способен к присоединению по гомолитич. механизму:



Т. галогенируется, окисляется до окиси кислородом при облучении УФ-светом в присутствии инициаторов до окиси CF_2-CFH . Пиролиз Т. в медной трубке

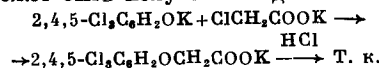
при 650° приводит гл. обр. к $\text{CF}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_3$ и $\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CF}_2$. Сополимеры Т. находят применение как эластомеры. Б. Л. Дяткин.

ТРИХЛОРИТРОМЕТАН (нитрохлороформ) CCl_3NO_2 , мол. в. 164,38 — бесцветная жидкость с характерным резким запахом (подробнее см. Хлортикрил).

β -, β' -, β'' -ТРИХЛОРТРИЭТИЛАМИН — см. Азотистые иприты.

2,4,5-ТРИХЛОРОФЕНОКСИУКСУСНАЯ КИСЛОТА (2,4,5-Т.) $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$, мол. в. 255,49 — бесцветные кристаллы, т. пл. 158–159°; хорошо растворима в спирте, эфире, ацетоне, хлороформе; умеренно — в бензоле, толуоле и парафиновых углеводородах, слабо растворима в воде (0,189 г/л). Чистая Т. к. не имеет запаха, технич. продукт обычно пахнет трихлорфенолом; устойчива при хранении, с основаниями образует устойчивые соли.

Т. к. может быть получена след. способом:



Т. к. один из важнейших современных гербицидов для борьбы с древесной и кустарниковой растительностью; для этих целей Т. к. используют гл. обр. в виде эфиров и солей с органич. аминами.

Наиболее часто применяют бутиловый эфир Т. к., к-рый дает наилучший эффект в смеси с бутиловым эфиром 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты. Норма расхода Т. к. 2–8 кг/га. Раствор натриевой соли Т. к. (25 мг/л воды) применяют как стимулятор роста и ускорения созревания плодов томатов; раствором опрыскивают цветы.

Лит.: Мельников Н. Н., Баскаков Ю. А., Химия гербицидов и регуляторов роста растений, М., 1962. Н. Н. Мельников.

ТРИХЛОРЭТИЛЕН $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{H}$, мол. в. 131,399 — бесцветная жидкость с запахом, напоминающим запах хлороформа; т. пл. —86,4°; т. кип. 87,19°; d_4^{20} 1,4650; $n_D^{21,7}$ 1,4767; хорошо растворим в органич. растворителях, плохо — в воде (в 100 г воды при 25° растворяется 0,11 г Т.; в 100 г Т. при 25° растворяется

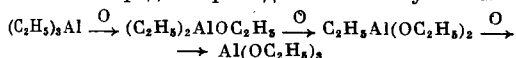
коррозии. Соли Т. и жирных к-т (наз. истинными органич. мылами) широко применяют как моющие средства, эмульгаторы и смачиватели.

Лит.: Малиновский М. С., Окиси олефинов и их производные, М., 1961. Ш. А. Георукян.

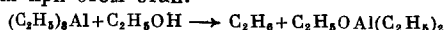
ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЙ $(C_2H_5)_3Al$, мол. в. 114,17 — бесцветная, самовоспламеняющаяся на воздухе жидкость, т.пл. — 52,5°; т.кип. 185,6°, 105°/20 мм, 60°/1 мм; d_4^{20} 0,837; n_D^{20} 1,480. Вязкость при 20° 9,56 *спуаз*.

Молекула Т. димерна; диссоциация на две молекулы $(C_2H_5)_3Al$ становится существенной лишь ок. 100°. Связи в молекуле димера осуществляются за счет трехцентровых молекулярных орбит. Т. хорошо растворим в углеводородах; со многими другими органич. растворителями химически взаимодействует.

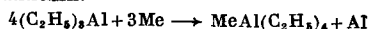
С водой Т. реагирует со взрывом. Все операции с Т. проводят в атмосфере сухих инертных газов — азота, аргона и др. Контролируемое окисление воздухом или кислородом приводит к этилату алюминия:



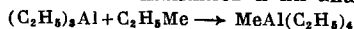
Т. реагирует со всеми соединениями, содержащими подвижные атомы водорода (вода, спирты, амины), выделяя при этом этан:



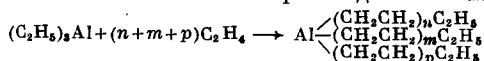
С эфиром и др. электронодонорными молекулами Т. образует прочные комплексные соединения, напр. $(C_2H_5)_3Al \cdot (C_2H_5)_2O$. Комплексные соединения образуются также с нек-рыми солями, напр. $(C_2H_5)_3Al \cdot NaF$ и $(C_2H_5)_3Al \cdot 2NaF$. В расплаве комплексы последнего типа являются хорошими электролитами. Соли типа $MeAl(C_2H_5)_4$ образуются при нагревании Т. со щелочными металлами:



или при действии литийалкилов и их аналогов:



Т. ступенчато деалкилируется галогенидами алюминия и многих других элементов, благодаря чему используется для получения этильных производных В, Hg, Sn, Pb, P, Sb и др. При нагревании Т. с этиленом (100—120°, 100 ат) происходит рост цепи, приводящий к смеси высших алкильных производных алюминия:



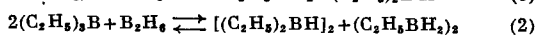
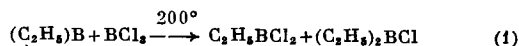
Солями переходных металлов (Ti, Cr, V и др.) Т. образует т. наз. смешанные катализаторы Циглера — Натта.

Получение и анализ см. *Алюминийорганические соединения*. Применяют Т. при получении полиолефинов, спиртов, карбоновых к-т и различных элементоорганич. соединений.

Лит.: Несмеянов А. Н., Соколик Р. А., Бор, алюминий, галлий, индий, таллий, М., 1964 (Методы элементорганической химии); Coates G. E., *Organo-metallic compounds*, 2 ed., L.—N. Y., 1960. О. Ю. Охлобыстин.

ТРИЭТИЛБОР $(C_2H_5)_3B$, мол. в. 98 — бесцветная подвижная жидкость, обладающая специфич. неприятным запахом; т.пл. — 92,5°; т.кип. 95°; d_4^{22} 0,697. Хорошо растворим в органич. растворителях. На воздухе мгновенно самовоспламеняется и сгорает ярким зеленым пламенем. Контролируемое окисление кислородом приводит к этиловому эфиру диэтилборной к-ты $(C_2H_5)_2B(OC_2H_5)_2$; окисление щелочным р-ром H_2O_2 — к полному разрыву всех связей В—С. Водой Т. гидролизуются только при высоких темп-рах. В р-рах и в парах не ассоциирован; не образует прочих эфиров, но с аммиаком и аминами дает стабильные комплексы типа $(C_2H_5)_3B \cdot \bar{NR}_3$, из к-рых регенерируется при действии к-т. Деалкилируется при дей-

ствии галогенов, галогеноводородов и нек-рых солей; обратимо реагирует с галогенидами бора (1) и дибораном (2):



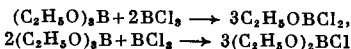
Т. обладает восстановительными свойствами, напр.: $C_6H_5CHO + (C_2H_5)_3B \rightarrow C_6H_5CH_2OB(C_2H_5)_2 + C_2H_6$

Получают Т. действием этильных соединений лития, магния, алюминия и т. п. на многие неорганич. соединения бора (обычно галогениды бора или эфиры борных к-т), а также присоединением диборана к этилену в присутствии простых эфиров.

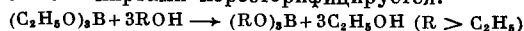
Применяют Т. как исходное вещество для получения других *борорганических соединений* и как катализатор *полимеризации*.

Лит. см. при ст. *Трибутилбор*. О. Ю. Охлобыстин.

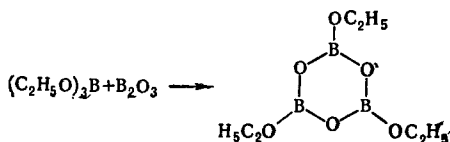
ТРИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР БОРНОЙ КИСЛОТЫ (триэтилборат, этилортоборат) $(C_2H_5O)_3B$ — бесцветная жидкость; т.кип. 117,2°/740 мм; d_4^{20} 0,887; n_D^{20} 1,3798; устойчив к кислороду, но легко гидролизуются водой до спирта и борной к-ты. Образует азеотропную смесь с этиловым спиртом, из к-рой может быть выделен удалением спирта конц. H_2SO_4 . Деалкоксилируется треххлористым бором, давая этоксигалогениды бора:



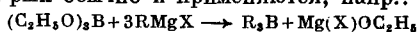
Высшими спиртами переэтерифицируется:



При нагревании с борным ангидридом дает вязкий неперегоняющийся этилметаборат:



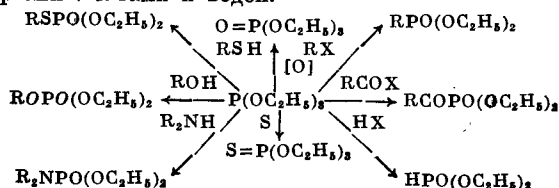
Оба эфира при обработке реакционноспособными *металлоорганическими соединениями* легко дают соответствующие *борорганические соединения*, для получения к-рых обычно и применяются, напр.:



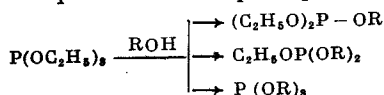
Обычно Т. э. б. к. получают действием спирта на борный ангидрид или борную к-ту в условиях непрерывного удаления воды.

Лит.: Несмеянов А. Н., Соколик Р. А., Бор, алюминий, галлий, индий, таллий, М., 1964 (Методы элементорганической химии). О. Ю. Охлобыстин.

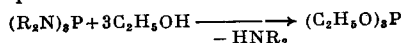
ТРИЭТИЛФОСФИТ (триэтиловый эфир фосфористой кислоты) $(C_2H_5O)_3P$, мол. в. 166,15 — бесцветная жидкость; т.кип. 48,2°/12 мм, 57,5°/19 мм; d_4^{20} 0,9687; n_D^{20} 1,4131; растворяется в обычных органич. растворителях. Соль с иодистой медью, т.пл. 111—112°, соль с бромистым серебром, т.пл. 40—40,5°. Т. легко окисляется и присоединяет серу с образованием триэтилфосфата и триэтилтионфосфата, реагирует с ацили и алкилгалогенидами *Абрузова реакция*, хлораминами, гипохлоритами, сульфенхлоридами, минеральными и органич. к-тами и водой:



Переэтерификацией Т. спиртами получают разнообразно симметрич. и несимметрич. триалкилфосфиты:



переэтерифицируется также гликолями и полиолами с образованием полифосфитов. Получают Т. действием PCl_3 на этилат натрия или этиловый спирт в присутствии триалкиламинов, а также при обработке триамидов фосфористой к-ты этанолом:



Лит.: Арбузов А. Е., Избранные труды, М., 1952; Kosolapoff G. M., Organophosphorus compounds, N. Y., L., 1950. Э. Е. Нифантьев.

ТРОЙНАЯ СВЯЗЬ — связь между двумя атомами, осуществляемая тремя парами электронов. В ацетилене $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ углерод находится в третьем валентном состоянии. Из четырех электронов каждого атома

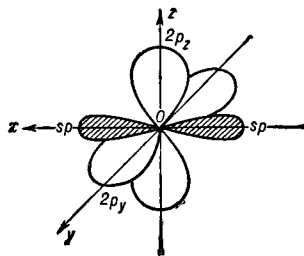


Рис. 1. Форма и расположение электронных облаков при sp -гибридизации.

занимают две p -орбиты, «гантели» которых расположены вдоль осей Oy и Oz , перпендикулярно к Ox . При перекрытии попарно облаков p -электронов образуются две равноценные π -связи. Перекрытие p -облаков

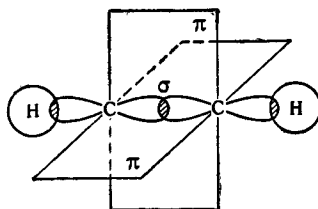


Рис. 2. Схема валентных связей в ацетилене (облака p -электронов не изображены).

достигает максимального значения в двух взаимно-перпендикулярных плоскостях, проходящих через ось σ -связи (рис. 2). Все четыре атома расположены на одной прямой, молекула в целом линейна и обладает аксиальной симметрией относительно оси связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$; σ - и π -связи различны по электронному строению и энергии (см. также *Двойная связь, Сигма-связь и пи-связь*).

Известны три типа Т. с.: $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{N}\equiv\text{N}$

Некоторые физич. свойства их приведены в таблице.

Связь	Энергия связи, ккал	Межатомное расстояние, Å	Характеристическая частота в ИК-спектре, см^{-1}	Инкремент рефракции (линия натрия)
$\text{C}\equiv\text{C}$	198	1,20	2 220	2,398
$\text{C}\equiv\text{N}$	210	1,15	2250	3,418
$\text{N}\equiv\text{N}$	225	1,13 ^a 1,10 ^b	—	—

^a CH_2N_2 . ^b N_2 .

В связи $\text{C}\equiv\text{C}$ имеется большая электронная плотность между атомами углерода и происходит смещение электронов σ -связей $\text{C}-\text{H}$ к центру молекулы, благодаря чему атомы водорода в C_2H_2 обладают заметной протонной подвижностью. Это проявляется в способ-

ности ацетилена к *металлированию* и к реакциям изотопного обмена водорода в значительно более мягких условиях по сравнению с атомом водорода при двойной связи.

Ряд химич. свойств связей $\text{C}\equiv\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{N}$ аналогичен свойствам соответствующих двойных связей, напр. присоединение водорода и галогенов, окисление, способность к образованию π -комплексов, полимеризация и др. Для $\text{HC}\equiv\text{CH}$ и его гомологов большое значение имеют реакции *винилирования*, циклизации и др.

Тройная связь $\text{C}\equiv\text{N}$ имеется в соединениях типа $\text{X}-\text{C}\equiv\text{N}$, где $\text{X}=\text{H}$, OH , SH , NH_2 , галоген, алкильная или арильная группа и др.

Ввиду различия в электроотрицательностях C - и N -связи между ними заметно поляризована, причем π -электроны и частично σ -электроны смещены к атому азота: $\delta^+ \delta^-$ $\text{C}\equiv\text{N}$ (см. *Синильная кислота, Нитрилы*).

Тройная связь $\text{N}\equiv\text{N}$ имеется в алифатич. и ароматич.

диазосоединениях $\text{R}_2\text{C}=\text{N}=\text{N}$ и $[\text{Ar}-\text{N}=\text{N}] \text{X}^-$, в *азотистоводородной кислоте* HN_3 , *азиде*, а также в молекуле азота. Т. с. в соединениях первых двух типов активно вступает в различные реакции. Напротив, в молекуле азота она отличается химич. инертностью, что связано с большой энергией разрыва, особенно в N_2 (125 ккал). Ее энергия более чем вдвое превышает соответствующую энергию для связей $\text{C}\equiv\text{C}$ (53 ккал) и $\text{C}\equiv\text{N}$ (63 ккал).

Лит.: Мюллер Е., Новые воззрения в органической химии, пер. с нем., М., 1960; Реутов О. А., Теоретические основы органической химии, М., 1964; Вольпин М. Е., Шульц В. В., Вестник АН СССР, 1965, № 1. А. Г. Гинзбург.

ТРОЙНАЯ ТОЧКА — точка на диаграмме состояния, соответствующая температуре t и давлению p , при которых имеет место равновесие трех фаз. На основании *фазовых правил* можно показать, что в однокомпонентной системе при равновесии не может быть больше трех фаз. Пример Т. т. дает равновесная система, состоящая из льда, воды и водяного пара (см. *Диаграмма состояния*). Положение Т. т. на диаграмме для каждого вещества задается определенными значениями температуры и давления. Так, напр., для воды положение Т. т. определяется значениями $t=0,0076^\circ$ и $p=4,58 \text{ мм рт. ст.}$, для двуокиси углерода $t=-56^\circ$ и $p=5,1 \text{ атм.}$

Если число возможных фаз больше трех, то соответственно увеличивается и число тройных точек. Напр., на схематич. диаграмме состояния серы (см. рис.) изображены области существования 4 фаз: двух твердых (ромбическая R и моноклиническая M сера), жидкой L и пара G и три Т. т., соответствующие равновесиям серы: ромбической, моноклинической и жидкой; ромбической моноклинической и пара; моноклинической, жидкой и пара; четвертая точка (ромбич. сера, жидкость и пара) соответствует состоянию неустойчивого равновесия, т. к. расположена в той области t и p , в которой ромбич. сера неустойчива. Равновесие одновременно всех четырех фаз в однокомпонентной системе невозможно.

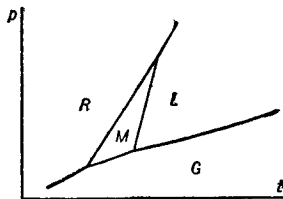


Диаграмма состояния серы: G — газообразная сера; L — жидкая сера; M — моноклиническая сера; R — ромбическая сера.

Если система состоит из двух компонентов, напр. раствор или сплав, то ее состояние характеризуется тремя параметрами; помимо прежних параметров t и p , появляется еще третий — концентрация смеси x . Получается пространственная диаграмма состояния,

напр. раствор или сплав, то ее состояние характеризуется тремя параметрами; помимо прежних параметров t и p , появляется еще третий — концентрация смеси x . Получается пространственная диаграмма состояния,

в к-рой координатами являются x , t , p и имеется уже не Т. т., а тройная пространственная кривая. Если такие системы рассматривать при условии постоянного p (обычно при атмосферном давлении), то получается плоская диаграмма, и равновесие трех фаз снова изображается Т. т. Вообще Т. т. существуют на плоских диаграммах состояния систем с любым числом компонентов, если все параметры, определяющие состояние системы, кроме двух, приняты за постоянные.

Лит.: Курнаков Н. С., Введение в физико-химический анализ, 4 изд., М.—Л., 1940, с. 287 и сл.

ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ (трехкомпонентные системы) — физико-химич. системы, образованные тремя компонентами. Для изображения состава Т. с., в к-рых не могут идти реакции замещения или вытеснения, чаще всего пользуются равносторонним треугольником, иногда — прямоугольным треугольником, причем если состав Т. с. выражен в долях (см. Концентрация) или процентах, то пользуются равносторонним или прямоугольным равнобедренным треугольником (рис. 1). Чистым компонентам А, В, С отвечают вершины А, В, С, двойным системам А—В, А—С и В—С — точки на сторонах АВ, АС, ВС, а собственно тройным — точка внутри треугольника. Для изображения состава смеси G (a — концентрация компонента А, b — В и c — С) откладывают на катете АВ отрезки $F'B$, AF и FF' , соответствующие этим концентрациям, и через точки F и F' проводят прямые, параллельные гипотенузе и катету АС; точка G пересечения этих прямых изображает состав данной смеси. Проще отложить концентрации b и c на катетах и полученные отрезки считать координатами точки G. Если дана точка G внутри треугольника и следует определить состав соответствующей ей смеси, то следует сделать указанные построения в обратном порядке. Таким же образом наносят точку, изображающую состав тройной системы в равностороннем треугольнике. Описанный способ наз. первым способом Розебома (в отличие от второго способа Розебома, основанного на применении равностороннего треугольника). По способу Гиббса состав (в долях или процентах) изображается длиной перпендикуляров, опущенных из точки, изображающей состав, на стороны, противоположные тем углам, к-рые изображают соответствующие компоненты. Если в одном

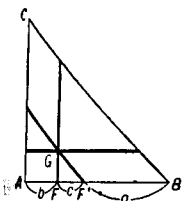


Рис. 1. Изображение состава тройной системы по первому способу Розебома.

треугольнике построить точку, изображающую состав сначала по Розебому, а затем по Гиббсу, то полученные точки совпадут. Поэтому указанный способ наз. способом Гиббса — Розебома. Если один из компонентов играет особую роль (растворитель) и концентрация выражена в весовых или молярных отношениях, применяется способ Ф. Схрейнемакера: на осях прямоугольной системы координат (рис. 2) откладывают концентрации компонентов В и С, выраженные количеством этих компонентов, приходящимся на определенное количество растворителя А. Этот способ часто применяют для Т. с., образованных двумя солями с общим ионом и водой. Для этих же систем иногда применяют способ А. ван Рейна ван Алкемаде, более известный под названием способа Э. Йенке: на отрезке ВС (рис. 3) откладывают состав солевой массы раствора, выраженный в молярных по-

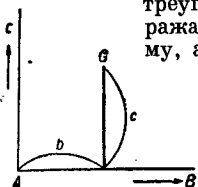


Рис. 2. Изображение состава тройной системы по способу Схрейнемакера.

кладывают концентрации компонентов В и С, выраженные количеством этих компонентов, приходящимся на определенное количество растворителя А. Этот способ часто применяют для Т. с., образованных двумя солями с общим ионом и водой. Для этих же систем иногда применяют способ А. ван Рейна ван Алкемаде, более известный под названием способа Э. Йенке: на отрезке ВС (рис. 3) откладывают состав солевой массы раствора, выраженный в молярных по-

центах, а на перпендикулярах к этому отрезку — число молей воды, приходящееся на 100 молей солевой массы раствора.

О т. н. взаимных Т. с., то есть таких, в к-рых может идти реакция обмена или вытеснения, см. в ст. *Взаимные солевые системы*. Чтобы построить диаграмму состояния конденсированных (т. е. не содержащих ни газообразных, ни парообразных фаз) Т. с., составляют перпендикуляры к плоскости концентрационного треугольника и на них откладывают темп-ры фазовых превращений. В частности, откладывая темп-ры начала и конца выделения тех или иных кристаллов при охлаждении расплавленных смесей и соединяя полученные точки поверхностями, получают поверхности ликвидуса (начала кристаллизации), солидуса (конца кристаллизации) и, кроме того, промежуточные поверхности (см. *Ликвидус* и *солидус*). Пересекая построенные поверхности плоскостями, параллельными плоскости концентрационного треугольника и поэтому соответствующими постоянным темп-рам, получают кривые — изотермы. Проектируя изотермы ортогонально на плоскость концентрационного треугольника, получают диаграмму конденсированного состояния. Этим способом можно построить плоскую проекцию поверхности, соответствующей любому фазовому превращению, но обычно ограничиваются проекцией поверхности ликвидуса. Проекция изотерм и пограничных кривых принято называть просто изотермами и пограничными кривыми.

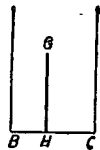


Рис. 3. Изображение состава тройной системы по способу Рейна ван Алкемаде (так наз. способ Йенке).

Для примера на рис. 4 изображена проекция поверхности ликвидуса Т. с. А—В—С, компоненты к-рой А, В, С в жидком состоянии неограниченно растворимы друг в друге, а в твердом состоянии взаимно нерастворимы; химич. соединения отсутствуют. Стороны АВ, АС и ВС соответствуют двойным системам А—В, А—С и В—С, точки E_1 , E_2 , E_3 — *эвтектики* двойных систем (двойные эвтектики), а точка E — *эвтектика* тройной системы (тройная эвтектика); кривые E_1E , E_2E и E_3E — пограничные кривые, нередко неправильно наз. *эвтектич. линиями*; AE, EE_1 — поле кристаллизации компонента А, BE, EE_2 — компонента В и CE, EE_3 — компонента С. Стрелками показано направление понижающейся темп-ры. Тонкими линиями проведены изотермы поверхности ликвидуса.

Если отнимать теплоту от расплавленной смеси, состав к-рой изображается точкой G (рис. 4), находящейся в поле компонента А, то этот компонент

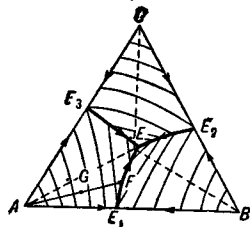


Рис. 4. Проекция ликвидуса тройной системы с кристаллизацией тройной эвтектики, образованной компонентами А, В и С.

начинает кристаллизоваться первым; темп-ра начала кристаллизации может быть определена по положению точки G между соответствующими изотермами. Во время кристаллизации компонента А, то есть при продолжающемся отнятии теплоты, точка, изображающая состав жидкости, перемещается по прямой AF в сторону F, удаляясь от А. В тот момент, когда точка состава жидкости придет на соответствующую пограничную кривую (F на кривой E_1E), к продолжающему выделяться кристаллам А присоединяются кристаллы В, причем точка состава жидкости перемещается по пограничной кривой E_1E по направлению к тройной эвтектике E. По достижении этой последней начинается совместная кристаллизация А, В и С (эвтектич. кристаллизация), причем до полного затвердевания темп-ра (темп-ра тройной эвтектики) остается постоянной, т. к. обычно такие процессы происходят при постоянном давлении, и поэтому вариантность системы (4 фазы: 1 жидкая и 3 твердые) равна нулю. После затвердевания система представляет собой механич. смесь кристаллов А, В и С. Если точка состава попадает на одну из пограничных кривых (напр., на E_2E), то при охлаждении жидкости сразу начинается кристаллизация двух компонентов (в данном случае А и С), а за ней следует эвтектич. кристаллизация. Если точка состава совпадает с тройной эвтектикой, то из расплавленной смеси одновременно кристаллизуются А, В и С. Если точка состава жидкости попадает на прямую, соединяющую одну из вершин треугольника с точкой E (пунктирные линии на рис. 4), то после кристаллизации одного из компонентов непосредственно кристаллизуется тройная эвтектика.

На рис. 5 приведена проекция диаграммы конденсированного состояния Т. с. А—В—С, причем в системе А—В образуется конгруэнтно плавящееся химич. соединение (см. *Двойные системы*), состав к-рого выражается точкой В. В этом случае прямая, соединяющая точки С и В, разбивает диаграмму на диаграммы двух Т. с.: А—С—В и В—С—В, причем обе они по строению сходны с описанной выше (рис. 4). На рис. 5 изображен случай, когда соединение В несколько диссоциировано в жидком состоянии; при этом изотермы на полях С и В плавно переходят из одного треугольника на другой (на соединительной прямой СВ); если бы диссоциация соединения В в жидкости совершенно отсутствовала, то указанные изотермы сошлись бы на прямой СВ под некоторым углом.

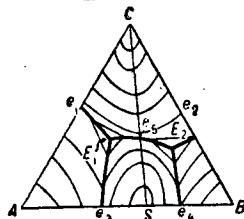


Рис. 5. Проекция ликвидус-тройной системы с кристаллизацией соединения.

Очень часто вместо полной диаграммы состояния Т. с. ограничиваются построением одной, двух или нескольких изотерм; этим приемом обычно пользуются при изучении растворимости в воде двух солей с общим ионом. Полученные изотермы растворимости применяются в технике для расчетов процессов кристаллизации солей. Физич. свойства Т. с. как в жидком, так и в твердом состояниях изучены сравнительно мало.

Лит.: Аносов В. Я., Погодин С. А., Основные начала физико-химического анализа, М.—Л., 1947; Волович Б. Е. и Захаров М. В., Тройные и четверные системы, М., 1948; Петров Д. А., Тройные системы, М., 1953; Юм-Розери В., Христиан Дж., Пирсон В., Диаграммы равновесия металлургических систем, пер. с англ., М., 1956, с. 313—71; Викторов М. М., Графические расчеты в технологии минеральных веществ, 2 изд., Л., 1954.

ТРОМБИН — протеолитич. фермент системы свертывания крови, катализирующий превращение фибриногена в фибрин; относится к классу гидролаз, расщепляющих пептидные связи; шифр фермента 3.4.4.13 (см. *Номенклатура и классификация ферментов*). Т. образуется в плазме крови из своего неактивного предшественника протромбина, представляющего собой гликопротеид — белок, содержащий 6,5% восстанавливающих сахаров (типа глюкозы), 2—4% аминокислот и 5% нейраминной к-ты. Мол. вес протромбина быка 62 700, протромбина лошади 130 000, рI 4,2. Молекула протромбина имеет форму эллипсоида длиной 119 Å и диаметром 34 Å; в разб. р-рах молекула протромбина диссоциирует на субъединицы с мол. в. 32 000. Протромбин превращается в Т. в результате воздействия фермента тромбина, присутствующего в некоторых клетках крови (тромбоцитах), а также в клетках др. тканей (напр., легочной); его активность проявляется лишь в присутствии ионов Ca^{2+} . Активный Т. может быть получен также воздействием на протромбин таких протеолитич. ферментов, как трипсин, папаин, или обработкой протромбина 25%-ным р-ром цитрата натрия.

В зависимости от способа активации полученные Т. различаются мол. весом и физико-химич. свойствами. Мол. вес Т., полученного с помощью тромбина или цитрата, составляет 35 000—45 000. Имеются основания полагать, что молекула Т. состоит из субъединиц с мол. в. ок. 15 000.

Ферментативное действие Т. на фибриноген состоит в гидролитич. расщеплении в молекуле фибриногена двух пептидных связей, расположенных между остатками аминокислот аргинина и глицина. Помимо фибриногена, Т. способен расщеплять пептидные связи аргинина в других белках, в частности в казеине и β-лактоглобулине. Кроме того, Т. обладает эстеразной активностью и гидролизует синтетич. сложные эфиры L-аргинина и его производных, напр. метиловые эфиры N-тозил- и N-бензоил-L-аргинина.

Активность Т. определяют по скорости образования кровавого сгустка или свертывания фибриногена

в стандартных условиях. За единицу активности Т. принимают его количество, способное свернуть 1 мл р-ра, содержащего 1 мг чистого фибриногена за 15 сек. при 37° и pH 7,2—7,5. Для определения активности Т. можно пользоваться также методами, основанными на определении скорости расщепления им синтетич. субстратов, напр. титрованием количества карбоксильных групп, образующихся при гидролизе эфиров N-бензоил-L-аргинина.

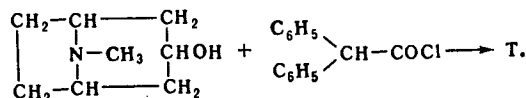
Т. получают из плазмы крови крупного рогатого скота. Выпускаемый пром-стью Т. — бесцветный порошок, легко растворяющийся в физиологич. р-ре; активность выпускаемых препаратов 200—350 единиц. Т. применяют для борьбы с кровотечениями.

Лит.: Кудряшов В. А., Проблемы свертывания крови и тромбообразования, М., 1960; The enzymes, ed. P. D. Boyer [a. o.], v. 4, 2 ed., N. Y.—L., 1960, p. 215; Ullmann, 3 Aufl., Bd 4, Münch.—B., 1953, S. 565. В. Б. Спиричев.

ТРОМБОКИНАЗА — см. Тромбин.

ТРОПАЦИН (хлоргидрат тропинового эфира дифенилуксусной кислоты) $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$, мол. в. 371,91 — белый кристаллич. порошок; т. пл. 212—216°; легко растворим в воде, спирте и хлороформе, практически нерастворим в эфире и бензоле.

При упаривании Т. с конц. азотной к-той, последующем подщелачивании спиртовым р-ром КОН и обработке ацетоном появляется фиолетовое окрашивание. Т. дает положительную реакцию на Cl^- с нитратом серебра. Количественное определение Т. основано на омылении его спиртовым р-ром КОН с последующей отгонкой спирта, подкислением остатка водным р-ром HCl, извлечении эфиром дифенилуксусной к-ты и ее алкалметрич. титровании по фенолфталеину. Т. получают ацилированием тропина хлорангидридом дифенилуксусной к-ты:



Т. применяют гл. обр. при паркинсонизме и др. заболеваниях, сопровождающихся повышением мышечного тонуса (спастич. парезы, параличи и др.). Т. эффективен при лечении отравлений фосфорорганич. соединениями.

Лит.: Магидсон О. Ю., Федосова В. М., Химия и медицина, 1956, вып. 5, 14; Машковский М. Д., Советская медицина, 1954, № 11, 20; Эйдинова М. Б., Правдина Е. Н., Фармакология и токсикология, 1953, 16, № 5, 13. Л. Н. Яковлев.

ТРОПЕОЛИНЫ — кислотные моноазокрасители, применяемые обычно в виде Na-соли общей ф-лы $\text{n-NaO}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{R}$. В таблице приведены строение и свойства Т., применяемых как индикаторы. Т. получают диазотированием сульфаниловой кислоты (анилин-4-сульфокислота) и азосочетанием. Ниже указываются марки Т., азосоставляющие и основные условия проведения реакции: Т. 0 — резорцин; водный р-р, в присутствии бикарбоната или ацетата натрия. Т. 00 — дифениламин; водная эмульсия или водноспиртовой раствор, слабокислая среда. Т. 000 — α-нафтол; водный р-р, слабокислая среда. При азосочетании наряду с главными продуктами реакции, строение к-рых приведено в таблице, образуются в небольших количествах изомерные моноазокрасители, а в случае Т. 0 и Т. 000 также дисазокрасители. Химич. свойства Т. см. Азокрасители.

Для Т. 00 характерно взаимодействие с HNO_2 , приводящее к N-нитрозамину; последний при нагревании с разб. HNO_3 образует смесь моно-, ди- и три-нитропроизводных (краситель азожелтый).

Название	R	Интервал pH, при котором происходит изменение окраски	Растворимость			
			кислота		Na-соль	K-соль
			в воде	в спирте	в воде	в воде
Тропеолин 0		11,0 (желтый)— 13,0 (красно-коричневый)	в 100 г 0,2 г (19°) ^а	плохо	в 100 г 0,422 г (23°); 20 г (100°) ^б	в 100 г 0,178 г (23°) ^в
Тропеолин 00 (кислотный желтый метаниловый К, оранжевый IV)		1,3 (красный)— 3,3 (желтый) (18°) 0,8—2,2 (100°)	плохо ^г	растворим	хорошо	в холодной — плохо; в горячей — хорошо ^д
Тропеолин 000 (оранжевый I)		7,6 (желтый)— 8,9 (розовый)	плохо	хорошо	хорошо ^е	—

^а Рубиново-красные листочки. ^б Коричневые листочки. ^в Красновато-желтые листочки. ^г Серые иглы. ^д Золотисто-желтые иглы. ^е Темно-красные листочки.

Т. окрашивают протеиновые волокна и кожу в оранжевые (Т. 00 — в желто-оранжевый) цвета, но для крашения почти не применяются, т. к. окраски изменяются в щелочной и кислой средах и непрочны к действию света. Т. применяется в качестве кислотно-щелочных индикаторов. Т. 0 используется также для окрашивания препаратов при микроскопич. исследованиях в биологии; Т. 00 — для обнаружения и определения цинка и магния и при аргентометрич. определении хлорид-иона.

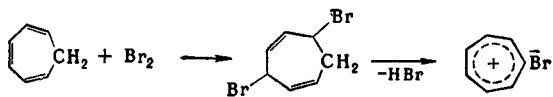
Лит.: Фирц-Давид Г. Э., Бланже Л., Основные процессы синтеза красителей, пер. с нем., М., 1957, с. 246. М. А. Чекалин.

ТРОПИЛИИ (циклогептатриенилий) — ароматич. небензоидный углеводородный ион карбония с зарядом, делокализованным между всеми атомами С семичленного цикла $C_7H_7^+$ (I). Соли Т. — твердые вещества, хорошо растворимые в полярных и нерастворимые в неполярных растворителях. Хлорид и бромид Т. — гигроскопичны; гексахлоридатинат и тетрафенилборат плохо растворимы в воде; они могут служить для определения содержания Т. в растворе.

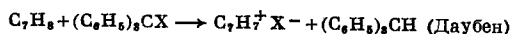
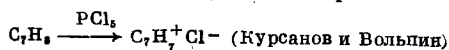
Темп-ра плавления хлорида 102°, бромид 203°, иодида 136°. Потенциал восстановления бромид 0,2 в. УФ-спектр: $\lambda_{\text{мин.}}$ 247 мкм ($\log \epsilon = 3,06$), $\lambda_{\text{макс.}}$ 275 мкм ($\log \epsilon = 3,64$). ИК-спектр подтверждает симметричность структуры Т. Химич. сдвиг в спектре ЯМР — 9,2 м. д. по отношению к тетраметилсилану; магнитная восприимчивость, определенная для разных солей Т., колеблется от 50 до $55 \cdot 10^{-6}$. Равноценность всех углеродов Т. доказана методом меченых атомов (см. *Изотопные индикаторы*).

Т. имеет характер ароматич. системы (энергия резонанса ~ 20 ккал), отсюда его высокая стабильность. Т. образует соли с анионами только сильных к-т. Слабые к-ты (CH_3COOH , $HSCN$, $HNCO$ и т. п.) связывают его ковалентно, образуя замещенные в положении 7 производные циклогептатриена.

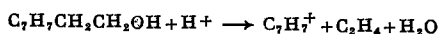
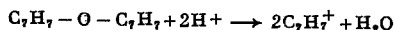
Впервые соль Т. была получена Дёрингом и Ноксом в 1954 бромированием циклогептатриена с последующим отщеплением HBr :



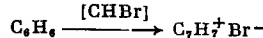
Препаративные методы синтеза Т. основаны на отщеплении гидрид-иона от циклогептатриена:



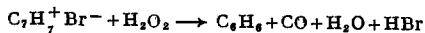
Из замещенных в положении 7 циклогептатриенов Т. легко образуется путем разрыва связей $C-C$, $C-O$, $C-N$:



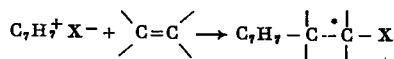
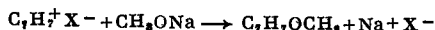
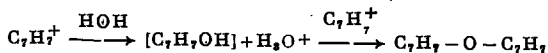
Осуществлен переход от системы бензола к Т., напр. под действием моногалогенкарбенов (см. *Карбены*):



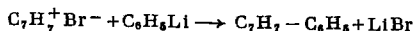
Известна и обратная реакция — превращение солей Т. в бензол:



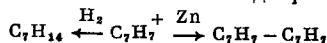
В отличие от других ароматич. соединений, соли Т. не вступают в реакции с электрофильными реагентами (не удалось осуществить сульфирование, нитрование, алкилирование, ацилирование и т. д.). Будучи катионом, Т. легко реагирует с нуклеофильными реагентами (H_2O , RO^- , H_2S , NH_3 , RNH_2 и т. п.), с карбанионами, а также «потенциальными анионами» (альдегиды, кетоны, дикарбоновые к-ты, ароматич. соединения, активированные кратные связи):



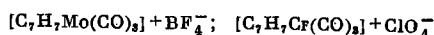
С металлоорганич. соединениями образуются соответствующие замещенные циклогептатриены, напр.:



Т. легко окисляется (Br_2 , CrO_3 , Ag_2O) в бензальдегид. При каталитич. гидрировании он образует циклогептан, а при восстановлении Zn — дитропил:



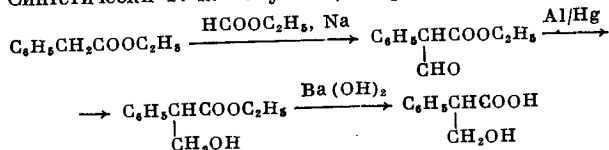
Т. образует π -комплексы, напр.:



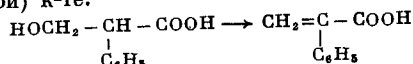
Описаны нек-рые полициклич. производные Т.

Лит.: Небензоидные ароматические соединения, под ред. Д. Гисбурга, пер. с англ., М., 1963, с. 336—41; Курсанов Д. Н., Вольпин М. Е., Новые небензоидные ароматические системы и проблема ароматичности, Ж. Всес. хим. о-ва, 1962, 7, № 3, 282. И. С. Ахрем.

ТРОПОВАЯ КИСЛОТА (α -фенил- β -оксипропионовая кислота) $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$, мол. вес 138,16 — рацемич. Т. к., призм., т. пл. 117°; оптически активная Т. к., т. пл. 128—129°, $[\alpha]_D = +81,6^\circ$ и $-81,2^\circ$. Т. к. — составная часть алкалоидов атропина (эфир *d*, *l*-Т. к. и тропина), гиосциамина (эфир *l*-Т. к. и тропина) и скополамина (эфир *l*-Т. к. и скопина). Синтетически Т. к. получают, напр., по схеме:



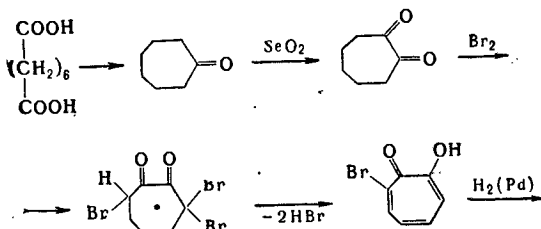
Дегидратация Т. к. приводит к атроповой (α -фенил-акриловой) к-те:



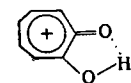
Лит.: Генри Т. А., Химия растительных алкалоидов, пер. с англ., М., 1956. Б. Л. Дяткин.

ТРОПОЛОНЫ — семичленные циклич. оксикетонны, по химич. природе и строению относятся к ароматич. соединениям небензойного типа. Положение заместителей в кольце (I) принято обозначать цифрами, но иногда пользуются и приставками: *орто*- (или α) *мета*- (или β) *пара*- (или γ). Методом дифракции электронов установлено, что цикл Т. представляет собой правильный плоский семиугольник, в к-ром расстояния между атомами углерода составляют (как у бензола) 1,39 А. Простейший из Т. — 2-окси-циклогептатриен-2,4,6-он-1 — бесцветные иглы, т. пл. 50—51°, растворим в воде и органич. растворителях, легко возгоняется.

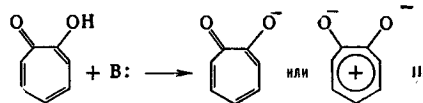
Теплота образования на 30 ккал больше рассчитанной по аддитивной схеме. ИК-спектр доказывает наличие в Т. внутримолекулярной водородной связи. УФ-спектры в воде (ммк): $\lambda_{\text{макс.}}$ 228 ($\log \epsilon$) (4,36); 237 (4,41); 320 (3,83); 351 (3,76). ЯМР-спектр I относительно тетраметилсилана: химич. сдвиг для OH 7,28 м. д., для C—H-цикла 7,6 м. д. Дипольный момент 3,71 D. Т. можно синтезировать из пробковой к-ты:



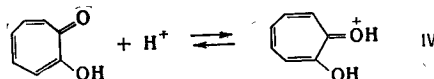
Свойства α -трополона определяются значительным вкладом структуры с зарядом, распределенным равномерно между всеми атомами С цикла (II), поэтому для него не характерны реакции присоединения; так, при действии брома не происходит присоединения по кратным связям, а идет замещение водорода с образованием моно- и дибромтрополонов (предпочтительно в α -положении, труднее — в γ , совсем не затрагивается β -положение). Т. с трудом восстанавливается. Обычные окислители, как правило, не разрушают кольца Т. Окисление в жестких условиях (KMnO_4 , CrO_3) приводит к расщеплению цикла; эта реакция используется для установления строения природных Т. Как и фенолы, Т. легко подвергаются электрофильному замещению: вступают в реакции Реймера — Тимана, азосочетания, галогенирования, оксиметилирования,



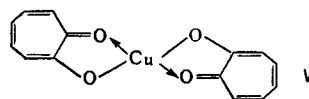
нитрозирования, аминотетилирования и др. Для Т. не удаются реакции Фриделя — Крафта, Гаттермана и перегруппировка Фриса. Т. не сульфировается серной к-той и SO_3 (сульфируются сульфаминовой к-той). При восстановлении нитро-, нитрозо- и азопроизводных Т. образуются аминотролоны, к-рые в кислой среде диазотируются. Со щелочами Т. образуют, подобно фенолам, анионы Т. (III):



В присутствии кислот Т. присоединяют протон (IV):



с конц. HCl , с пикриновой к-той Т. образуют оксониевые соли; с солями 2- и 3-валентных металлов — комплексные соединения. Медный комплекс используют для выделения Т. (V):



По кислотным свойствам Т. занимают среднее положение между фенолами и карбоновыми к-тами. По нек-рым свойствам Т., однако, ближе к карбоновым к-там. Так, метиловый эфир Т. проявляет свойства сложных эфиров: гидролизуетс р-рами кислот и щелочей; метокси-группа действием аммиака замещается на аминогруппу. 2-Аминотропон ведет себя как амид кислоты — со щелочью он превращается в трополон. Т. не дают обычных реакций на карбонильную группу; не образуют, напр., гидразонов и семикарбазонов. Т. вступают в реакцию Дильса — Альдера. При действии оснований кольцо Т. изомеризуется в бензольное. В 1945 Дьюар впервые предположил, что в алкалоиде безвременника колхицине и стянчатой к-те, выделенной из плесневого грибка *Penicillium Stiptatum*, имеются семичленные циклы. Позднее выяснилось, что очень многие природные соединения содержат в основе структуру Т. Большой практич. интерес к Т. вызван их фунгицидным и бактериостатич. действием. Незамещенный трополон (I) был синтезирован в 1950.

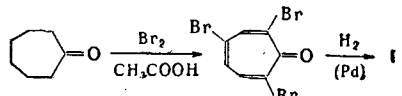
Лит.: Посон П., Химия трополонов и трополонов, пер. с англ., М., 1956; Небензойные ароматические соединения, под ред. Д. Гинсбурга, пер. с англ., М., 1963, с. 334. И. С. Ахрем.

ТРОПОМИОЗИН — белок, входящий в состав фибрилл мышц; растворим в разб. водных р-рах солей с низкой ионной силой; с увеличением ионной силы (до 5—7) выпадает в осадок. Т. имеет константу седиментации 2,6 единиц Сведберга, константу диффузии $D = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$, мол. в. 55000, характеристич. вязкость 0,0523 л/г, электрофоретич. подвижность $5,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{в-сек}$ (в фосфатном буфере, содержащем NaCl , pH 7,4, ионная сила 0,4), изоэлектрич. точку при pH 5,1. Аминокислотный состав Т. из мышц кролика (в %): 0,76 цистина/2; 2,8 метионина; 3,1 тирозина; 0,4 глицина; 8,8 аланина; 3,1 валина; 15,6 лейцина + изолейцина; 4,6 фенилаланина; 1,3 пролина; 4,4 серина; 2,9 треонина; 0,85 гистидина; 7,8 аргинина; 15,7 лизина; 32,9 глутаминовой к-ты; 9,1 аспарагиновой к-ты; 0,97 амидного азота. Т. получают из измельченных мышц, к-рые обрабатывают спиртом и эфиром и экстрагируют водным соевым р-ром; при подкисле-

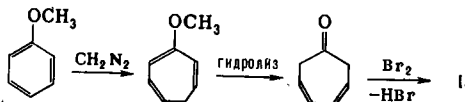
нии полученного экстракта до pH 4,6 осаждаются белки; осадок растворяют при pH 7; Т. высаливают из раствора добавлением сульфата аммония (до концентрации 40%). В фибриллах мышц различных моллюсков был обнаружен белок, названный парамизоном, к-рый идентичен Т. Биологич. значение Т. определяется его участием в процессе мышечного сокращения, механизм к-рого пока не выяснен.

Лит.: Белки, под ред. Г. Нейрата и К. Бейли, пер. с англ., т. 3, ч. 2, М., 1959, с. 465, 498. В. О. Шнигитер.

ТРОПОН (циклопентатриен-2,4,6-он-1, окись циклогептатриенилия) C_7H_6O , мол. в. 106,12 — семичленный ненасыщенный циклич. кетон группы небензоидных ароматич. соединений (I), бесцветная жидкость; т. пл. — 5°; т. кип. 113°/15 мм; n_D^{25} 1,6070; d_4^{22} 1,095. Смешивается с водой. УФ-спектр в воде: $\lambda_{\max}$ 225; 228; 231,5; 239; 304, 312 мкм; в изоктане $\lambda_{\max}$ 225; 297; 310 мкм. Спектр ЯМР: сигнал протонов Т. лежит примерно в той же области, что и у бензола, $\sigma = -226$ гц (относительно циклогексана при 40 мгц). Т. можно получить из циклогептанола:



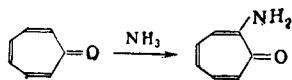
из анизола расширением цикла с помощью диазотетана:



Известны и другие способы его получения.

Т. обладает свойствами ненасыщенного кетона: присоединяет бром к двойным связям, образует аддукт с малеиновым ангидридом, гидрируется на Pd-катализаторе. Он дает и некоторые характерные для кетонов производные: оксим, семикарбазон и фенилгидразон.

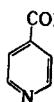
Ряд свойств Т. объясняется его полярной структурой (II) — «окиси циклогептатриенилия». Так, дипольный момент Т. 4,3 D (т. е. выше, чем у кетонов), в ИК-спектре наблюдается сдвиг карбонильной частоты; с кислотами образует соли окситриенилия (хлорид, т. пл. 266—267°; диникрат, т. пл. 100—101°); Т. не подвергается электрофильному замещению, зато нуклеофильное замещение в нем идет легко. Так, с гидразином или гидроксиламином он образует 2-аминотропон (в последнем случае наряду с оксимом), аминирован аммиаком (окислители, напр., феррицианид, способствуют реакции):



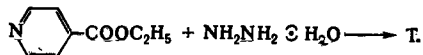
Лит.: Небензоидные ароматические соединения, под ред. Д. Гинсбурга, пер. с англ., М., 1963; Doering W. E., Detert F. L., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, № 2, 876; Dauben H. J., Ringold H. J., там же, 1951, 73, № 2, 876; Birch A. J., Graves J. M. H., Proc. Chem. Soc., 1962, 282; Посон П., Химия тропонов и трополонов, пер. с англ., М., 1956. И. С. Ахрем.

ТРОТИЛ — см. Тринитротолуол.

ТУБАЗИД (изониазид, римифон, неотебен, гидразид изоникотиновой кислоты) $C_6H_7ON_3$, мол. в. 136,24 — бесцветный кристаллич. порошок горького вкуса; т. пл. 170—174°; растворим в воде (1:7 при 20° и 1:1 при 80°) и в спирте (1:10 при 78°). Качественная реакция основана на взаимодействии Т. с нитропруссидом натрия в присутствии 10%-ного р-ра NaOH и 15%-ного р-ра уксусной к-ты; появляется ин-



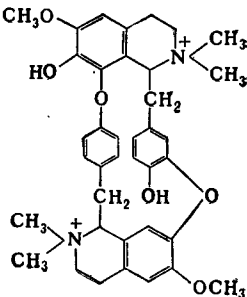
тенсивное оранжевое окрашивание, переходящее при прибавлении соляной к-ты в вишневое, затем в желтое. Для количественного определения Т. к р-ру 0,1 г Т. в 100 мл воды прибавляют 2 г $NaHCO_3$ и 50 мл 0,1 н. р-ра иода, оставляют на 30 мин. при 35—40° в темноте, после чего охлаждают в течение 10 мин. в ледяной воде, прибавляют 20 мл разб. (1:1) HCl и избыток иода титруют 0,1 н. р-ром тиосульфата натрия. Т. получают по схеме:



Т. обладает высокой бактериостатич. активностью по отношению к микобактериям туберкулеза; это первый из производных изоникотиновой к-ты, нашедший применение как противотуберкулезное средство. Применяется для лечения всех форм туберкулеза легких.

Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960. А. И. Травин.

ТУБОКУРАРИН — алкалоид южноамериканского растения Chondodendron tomentosum; Т. содержится в нем в виде соли, α -тубокурариндихлорида $C_{38}H_{41}N_2O_6 \cdot 2Cl_2$; т. пл. 274—275° (с разл.), пентагидрат, из воды); $[\alpha]_D^{20} = +264,80$ (вода); диодид, т. пл. 265°; диодид О,О'-диметилового эфира, т. пл. 267°. Структура Т. подтверждена синтезом. Имеется ряд близких к нему по строению алкалоидов, напр. курин, дихлорметилат к-рого стереоизомерен Т.

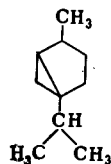


Т. — действующее начало трубчатого кураре, где его содержание составляет 2,26—7,35% (см. Алкалоиды тыквенного кураре). Т. — мускулярный релаксант. Блокирует n-хлоринореактивные системы скелетных мышц, лишая их возможности взаимодействовать с ацетилхолином, являющимся медиатором нервного возбуждения. Действует по конкурентному (гиперполяризующему) механизму. Применяется в медицине для расслабления мышц при операциях. Т. очень токсичен. По образцу труднодоступного Т. синтезировано много «курареподобных» средств с действием, аналогичным Т.

Лит.: Преображенский Н. А., Генкин Э. И., Химия органических лекарственных веществ, М.—Л., 1953; Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960. А. Е. Васильев.

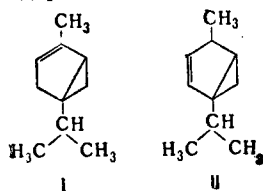
ТУИАН (сабинан, 4-метил-1-изопропилбидицикло-[0,1,3]-гексан) $C_{10}H_{18}$, мол. в. 138,25 — бициклический терпен, бесцветная подвижная жидкость со слабым запахом; хорошо растворим в неполярных органич. растворителях; т. кип. 157°/758 мм; $d_4^{20} = 0,8139$; n_D^{20} 1,43759; $[\alpha]_D^{20} = +62,03^\circ$.

Т. — стойкий углеводород; перегоняется без разложения над разб. H_2SO_4 ; его осмоляет только конц. H_2SO_4 ; перманганат калия на холоду действует на Т. очень медленно, а при нагревании окисляет в α -метил- α' -изопропиладипиновую к-ту; смесь HNO_3 и H_2SO_4 реагирует с Т. бурно; при действии брома трехчленное кольцо Т. разрывается и образуется нестойкий дибромид (т. пл. 74°); с HBr также образуется дибромид. При нагревании Т. до 160° над платиной в среде водорода образуется 1,2-диметил-3-изопропилциклопентан (т. кип. 159,5—160,5°/771 мм; d_4^{17} 0,7910; n_D^{17} 1,4344). При действии на Т. конц. H_2SO_4 в р-ре уксусного ангидрида образуется продукт



с красной окраской (качественная реакция Зеллинского и Казанского на Т.). В природе Т. встречается в эфирном масле из листьев шалфея; синтетически Т. можно получить гидрированием α -, β -туйенов и сабинена.

Лит. см. при ст. *Терпены, Камфара. И. И. Бардышев.*
ТУЙЕН $C_{10}H_{16}$, мол. в. 136,24 — терпеновый углеводород. Известны два изомера: α -Т. — 1-изопропил-4-метилбицикло - (0,1,3)-гексен-3 (I) и β -Т. — 1-изопропил-4-метилбицикло - (0,1,3)-гексен-2 (II). Т. — бесцветная подвижная жидкость с характерным запахом. Хорошо растворим в неполярных органич. растворителях. При хранении постепенно рацемизуется; на воздухе медленно окисляется.



Изомер

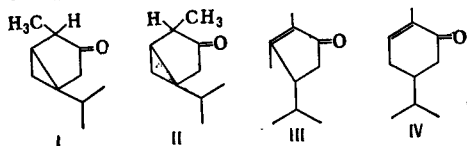
Изомер	Т. кип., °C/мм	d_{4}^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D$
d- α -Т.	152,5/699	0,8314 ^a	1,4502 ^b	+37,69 ^в
l- α -Т.	151/759	0,8301	1,4515	-37,20 ^в
d- β -Т.	147/739	0,8208	1,4470	+110,70 ^в

^a d_{30}^{30} , ^b n_D^{30} , ^в $[\alpha]_D^{30}$.

При гидрировании над платиной в мягких условиях I и II образуют *туйан*, а над Pd при нагревании превращаются в смесь *n*-цимола и 1,2-диметил-3-изопропилциклопентана. При окислении $KMnO_4$ I образует α -туйадикарбоновую к-ту (т. пл. 141—142°) или d- β -туйадикарбоновую к-ту (116—118°), а также α -туйакетоновую к-ту (т. пл. 75—76°). При этом II образует d, l-гомотуйадикарбоновую к-ту (т. пл. 146—147°). При действии HCl из I образуется терпиненгидрохлорид (т. пл. 51—52°).

d- α -Т. — главная составная часть масла из *Boswellia serrata* (откуда его выделяют фракционной перегонкой) и нек-рых других эфирных масел. В природе II не найден, получается сухой перегонкой метилксантогената туйилового спирта.

Лит. см. при ст. *Терпены. И. И. Бардышев.*
ТУЙОН [4-метил-1-изопропилбицикло-(0,1,3)-гексанон-3], мол. вес 152,24 — кетон терпенового ряда. Существует в двух формах: собственно туйон (I) — *транс*-форма (иногда наз. α -Т.) и изотуйон (II) — *цис*-форма (иногда наз. β -Т.)



α -Т. имеет запах дикой рябины, β -Т. — запах ментона. Природный Т. — равновесная смесь обеих форм. В присутствии этилата Na равновесная смесь состоит из 35% α -Т. и 65% β -Т. l-Туйон кипит при 199—201°, $d_4^{25} 0,9109$, $n_D^{15} 1,4490$, $\alpha_D^{13} = -19,94^\circ$, оксим-жидкий, темп-ры плавления: семикарбазона 186—188°, 2,4-динитрофенилгидразона 117°. d-Изотуйон кипит при 203°, $d_4^{25} 0,9135$, $n_D^{25} 1,4500$, $\alpha_D^{18} = +72,46^\circ$, темп-ры плавления оксима 54—55°, семикарбазона 172°, 2,4-динитрофенилгидразона 116°. Теплота сгорания туйонов 1432 ккал/моль. Окисление обеих форм приводит к α -туйакетоновой к-те, а затем к α -туйадикарбоновой к-те (см. *Туйен*). При нагревании их с разб. H_2SO_4 образуется 2,3-диметил-4-изопропил- Δ^2 -циклопентенон, иногда неправильно называемый изотуйоном (III), а при нагревании их до 280° в запаянных ампулах — карвотанацетон (IV). При восстановлении α - и β -Т. в спирте получается смесь стереоизомерных туйиловых спиртов.

Смесь двух форм Т. содержится во многих эфирных маслах: туйи, шалфея, пижмы и др. Из соответствующих фракций масел α -Т. выделяют в виде бисульфитного соединения, а β -Т. — в виде семикарбазона. Синтетически обе формы Т. получают окислением туйиловых спиртов.

Лит. см. при ст. *Терпены. И. И. Бардышев.*
ТУЛИЙ (Thulium) Tu — химич. элемент с п. н. 69, относится к лантанидам.
ТУМАНЫ — см. *Аэрозоли.*
ТУНГОВОЕ МАСЛО — см. *Жиры растительные.*
ТУРБИДИМЕТРИЯ — см. *Нефелометрия и турбидиметрия.*

ТЭТАМОН (этамон, тетраэтиламмоний иодид), мол. в. 257,16 — белые прозрачные кристаллы, без запаха; т. разл. 290°; легко растворим в воде (1:3), растворим в спирте, мало растворим в хлороформе, нерастворим в эфире. Водные р-ры Т. имеют нейтральную реакцию.

Взаимодействием с J_2 образует $C_8H_{20}NJ_2$, т. пл. 143°. Раствор Т. дает с *Рейнеке* солью красный осадок, нерастворимый в воде. Для колич. определения Т. к его водному р-ру прибавляют 0,1 н. р-р $AgNO_3$, подкисляют HNO_3 и титруют 0,1 н. р-ром NH_4SCN в присутствии железозамещающих квасцов. Т. получают взаимодействием $(C_2H_5)_3N$ со спиртовым р-ром CH_3J . Применяют Т. при облитерирующем эндартерите, гипертонич. и язвенной болезнях.

Лит.: Тараховский М. Л., Фармакология и токсикология, 1952, 15, № 2, 43; Бален С. А., там же, 1957, 20, № 2, 21; Симон И. Б., Тр. Укр. ин-та экспериментальной эндокринологии, 1959, 17, 159; Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960. И. Б. Симон.

У

УАЙТ-СПИРИТ (бензин-растворитель) — смесь жидких углеводородов, выкипающая в пределах 165—200° (98%). У.-с. характеризуется след. данными: d_4^{20} 0,795 (не более), летучесть 3—4,5 (по ксилолу), содержание ароматич. углеводородов не более 16%, серы не более 0,025%, темп-ра вспышки не ниже 33° (в закрытом тигле). У.-с. должен быть химически стабилен, не менять цвета и состава при хранении, в нем не должны содержаться растворимые кислоты, щелочи, вода и механич. примеси.

У.-с. получают прямой перегонкой нефти; применяют гл. обр. как растворитель в лакокрасочной пром-сти. Помимо У.-с., имеются также другие растворители, вырабатываемые нефтяной пром-стью. К ним относятся: бензин-растворитель для резиновой пром-сти (Бр-1 — «галоша» — и БР-2), бензин для промышленных целей, экстракционный бензин и др. Эти растворители характеризуются, в основном, теми же свойствами, что и У.-с. (узкий фракционный состав, сравнительно высокая темп-ра начала кипения, низкая плотность пара, малая токсичность, отсутствие неопредельных углеводородов, хорошая растворяющая способность по отношению к пленкообразующим, красящим или экстрагируемым веществам, ограниченное содержание ароматич. углеводородов).

Лит.: Нефтепродукты и продукты переработки твердых топлив. Технические требования, М., 1963; Технические нормы на нефтепродукты, под ред. Н. Г. Пучкова, 16 изд., М., 1957.

УБИХИНОНЫ (коэнзим Q) — производные 5-метил-2,3-диметоксихинона, замещенные в положении 6 остатком полиизопреновой цепочки с различным числом изопреновых звеньев.

В соответствии с рекомендациями Комиссии по ферментам (см. Номенклатура и классификация ферментов) У. могут сокращенно обозначаться как УХ_n, где n — число изопреновых звеньев в боковой цепи.

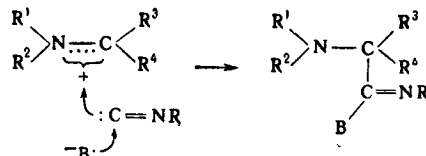
У. — бесцветные кристаллы с максимумом поглощения при 270 мкм, нерастворимы в воде, растворимы в большинстве органич. растворителей. При воздействии восстановителей, напр. КВН₄, У. легко превращаются в убихинолы. Биологич. действие У. основано на их способности к обратимым реакциям окисления-восстановления, в т. ч. одноэлектронным с образованием семихинонов. У. локализованы в митохондриях и участвуют в процессах переноса электронов по дыхательной цепи, функционируя в качестве промежуточных переносчиков электронов на участке между флавопротеидом и цитохромом b (см. Окисление биологическое).

Содержание У. может быть определено спектрофотометрически после их выделения и очистки, напр.

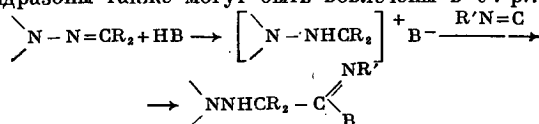
с помощью тонкослойной хроматографии. У. содержится в животных и растительных тканях, а также у микроорганизмов; могут быть выделены из них щелочным гидролизом с последующим отделением неомыляемой фракции и хроматографией на Al₂O₃. Синтетически У. могут быть получены конденсацией 5-метил-2,3-диметокси-гидрохинона с соответствующими полиизопреноидами.

Лит.: Котельникова А. В., Усп. биол. химии, 1964, 6, 156; Morton A. R., в кн.: Vitamins and hormones, v. 19, N. Y.—L., 1961, p. 1; Links J., Tol O., Biochim. et biophys. acta, 1963, 73, № 3, 349.

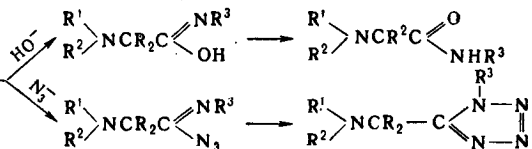
УГИ РЕАКЦИЯ — α-присоединение солей иммония к изонитрилам, приводящее к синтезу производных α-аминокислот, пептидов, β-лактамов, диацетилов, гидразинов, уретанов, тетразолов, гидантоинов и др.



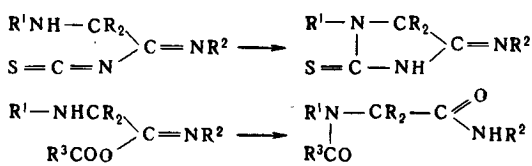
В У. р. либо исходят из готовой соли аммония, либо получают ее в процессе синтеза из карбонильного соединения и амина, из азометина или из енамина. Гидразоны также могут быть вовлечены в У. р.:



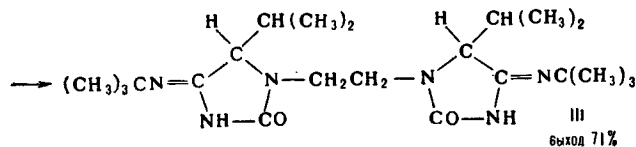
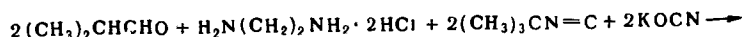
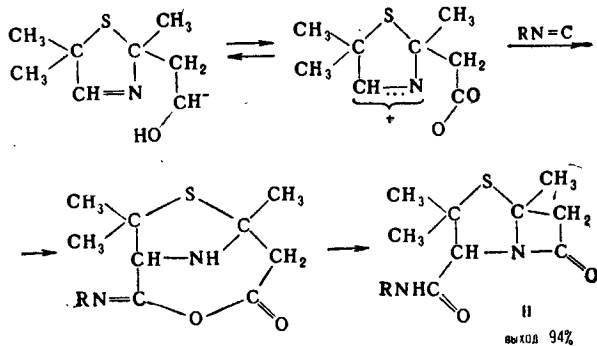
Дальнейшая судьба нестойких продуктов α-присоединения к изонитрилам (I) зависит в основном от природы аниона B⁻. При B⁻ = HO⁻, HSe⁻, S₂O₃⁻ и N₃⁻ дальнейшие превращения не затрагивают аминной части соли иммония, напр.:



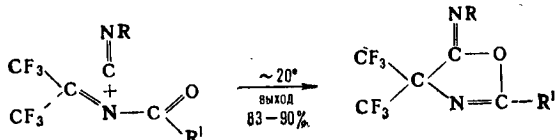
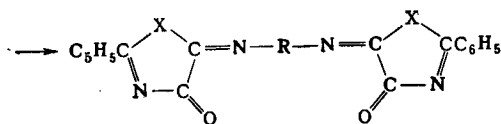
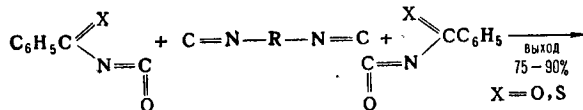
При B⁻ = NCO⁻, NCS⁻, RCOO⁻ и ROCOO⁻, напротив, аминная часть соли иммония интрамолекулярно ацилируется, напр.:



Отличительной чертой У. р. является возможность введения в конденсацию одновременно четырех и более компонентов в очень мягких условиях, а также простота выполнения и высокие выходы продуктов реакции. Как иллюстрацию можно привести синтез соединения, содержащего гетероцикл. систему пенициллина (II), и синтез бис-гидантоинимидов (III) (см. *Пассерини реакция*).



Особенная активность изонитрилов обусловлена наличием двухвалентного атома углерода по соседству с азотом, несущим неподеленную электронную пару и придающим углероду характер нуклеофильного карбена. В У. р. поэтому вступают не только соли иммония, но и другие электрофильные соединения с кратными связями C=N, причем, в случае особенно активных ацилизоцианатов и ацилиминов перфторкетонов, реакция осуществляется в отсутствии кислот.



Реакция открыта И. Уги в 1960.

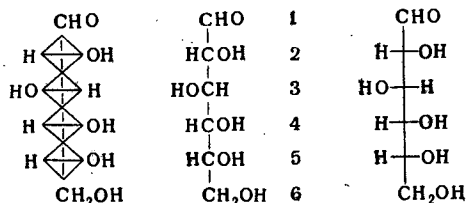
Lut.: Ugi I., Angew. Chem., 1962, 74, № 1, 9; Sjöberg K., Svensk kem. tidskr., 1963, 75, № 10, 493; Neidlein R., Angew. Chem., 1964, 76, № 11, 500.

Н. П. Гамбарян.

УГЛЕВОДЫ (глициды, глипиды) — группа органич. соединений, к-рая объединяет *моносахариды* [полиоксигальдегиды (альдозы) и полиоксикетоны (кетозы)], способные существовать как в форме полиоксикарбонильных соединений с открытой углеродной цепью, так и в виде циклич. полуацеталей] их про-

изводные и продукты конденсации — *олигосахариды* и *полисахариды*. У. — одна из важнейших групп природных соединений; их название возникло в связи с тем, что многие представители У. имеют состав, отвечающий формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$ или $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$.

Строение углеводов. По химическому строению все У. делят на две большие группы: *мономерные У.*, или моносахариды, и *полимерные У.* — продукты конденсации моносахаридов, к-рые в зависимости от числа моносахаридных остатков делят на олигосахариды и полисахариды. Типовые формулы моносахаридов в открытой форме: для альдоз $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_n\text{CHO}$, для кетоз $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_n\text{COCH}_2\text{OH}$, где $n > 1$. Циклич. полуацетальные формы можно представить формулами I для альдоз и II для кетоз ($m=2, 3, 4$ и т. д.). Большая часть моносахаридов содержит неразветвленную углеродную цепь и одну альдегидную (альдозы) или кетонную (кетозы) группу, причем кетогруппа в кетозах занимает обычно положение 2 в углеродной цепи. В зависимости от числа атомов углерода в цепи моносахариды делят на *тетрозы* (C_4), *пентозы* (C_5), *гексозы* (C_6) и т. д. В каждую из этих групп включают и альдозы, и кетозы, но в название кетоз вводят иногда суффикс «ул» (напр., пентулозы, гептулозы, конулозы и т. д.). Трехуглеродные диоксикарбонильные соединения (треозы), глицириновый альдегид и диоксиацетон, построенные аналогично моносахаридам, относят в группу У. лишь условно, т.к. они не могут образовывать циклич. полуацеталей, но связаны с У. генетически и сходны с ними по ряду свойств. Моносахариды содержат асимметрич. атомы углерода и образуют оптически активные стереоизомеры. Для изображения этих форм используются формулы Фишера, к-рые представляют собой проекцию тетраэдрич. моделей молекул на плоскость:



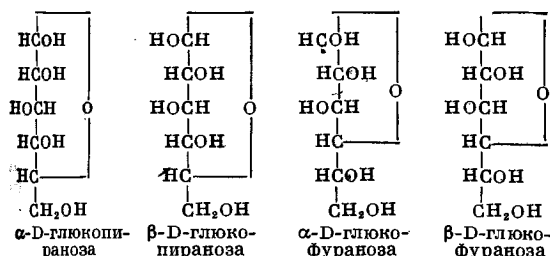
Проекционные формулы Фишера [для D-глюкозы]

В зависимости от конфигурации у атома, наиболее удаленного от карбонильной группы, моносахариды делят на соединения D- и L-ряда. D-изомеры у этого углерода имеют ту же конфигурацию, что и D-глицериновый альдегид; их антиподы, т. е. L-изомеры, — конфигурацию L-глицеринового альдегида. Доказано, что конфигурационные формулы D- и L-изомеров моносахаридов соответствуют их абс. конфигурациям, т. е. истинному расположению групп в пространстве.

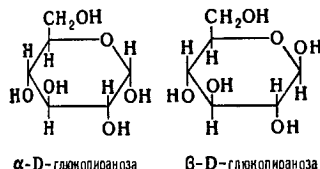
Для изображения циклич. полуацетальных форм моносахаридов применяют формулы Фишера — Толленса или Хеурса (см. стр. 301).

Подробнее о способах изображения строения моносахаридов см. *Моносахариды*.

Циклич. формы моносахаридов делятся на *фуранозы* (5-членный цикл), *пиранозы* (6-членный цикл) и *септанозы* (7-членный цикл). Существует 2 стереоизомерные формы каждой циклич. формы моносахарида: α - и β -формы, к-рые различаются только простран-



Формулы Фишера — Толленса для D-глюкозы.



Формулы Хеурера для D-глюкозы

анализ). Пиранозное кольцо дает 8 конформаций, 2 из к-рых являются креслообразными, а шесть ваннообразными. Более устойчивы креслообразные конформации моносахаридов.

Помимо классических, т. наз. ключевых моносахаридов, известны и моносахариды с отклонениями в строении: сахара с разветвленной цепью, моносахариды, в к-рых один из гидроксильных замещен водородом — *дезоксисахара*, аминогруппой — *аминосахара* или *гликозамин*; сахара, содержащие карбоксильную группу, вместо первичной спиртовой — *уроновые кислоты*; кетозы, содержащие и аминогруппу, и карбоксил (напр., *Нейраминовые кислоты*). В группу мономерных У. включают и производные моносахаридов, образованные изменением их характерных функциональных групп: сахарные спирты — альдитолы (см. *Многоатомные спирты*), получаемые восстановлением карбонильной группы, циклич. полиатомные спирты — циклитолы, гликоновые или *альдоновые кислоты* — продукты окисления альдегидной группы в моносахаридах, *сахарные кислоты* (гликаровые) — двухосновные к-ты, образованные окислением альдегидной и первичной спиртовой групп до карбоксильных, и др.

П о л и м е р н ы е У., при полном гидролизе к-рых образуются моносахариды и не образуете никаких веществ неуглеводного характера, наз. *сахаридами* (голозидами). В зависимости от числа мономеров в молекуле сахара делятся на: олигосахариды, включающие ди-, три- и тетрасахариды; У. с большим мол. весом, содержащие до 6—20 остатков моносахаридов в молекуле; полисахариды, обладающие макромолекулярными свойствами (граница между этими группами весьма условна). Сахариды являются конденсационными полимерами, образованными из моносахаридов с отщеплением воды. Соседние моносахариды в сахарах связаны между собой за счет полуацетальных гидроксильных (гликозидные связи). Если молекула сахара построена из нескольких остатков одного моносахарида, то У. наз. г о м о с а х а р и д о м (гомоолигосахариды и гомополисахариды); У., построенные из остатков различных моносахаридов, наз. г е т е р о с а х а р и д а м и (гетероолигосахариды и гетерополисахариды). Если молекула сахара построена таким образом, что в образовании связей между мономерами принимают участие все полуацетальные гидроксильные моносахаридов, то этот сахарид наз. н е в о с с т а н а в л и в а ю щ и м (невосстанавливающие олигосахариды и полисахариды). Если один из моносахаридов в полимере, будучи связанным с другим мономером за счет спирто-

вой группы, сохраняет свободным свой полуацетальный гидроксил (потенциальная альдегидная группа), то такой сахарид наз. в о с с т а н а в л и в а ю щ и м (восстанавливающие олигосахариды). У полисахаридов с большим мол. весом имеется лишь одна восстанавливающая группа на большое число моносахаридных остатков и поэтому восстанавливающие свойства выражены очень слабо. В сахарах остатки моносахаридов могут образовывать линейные или разветвленные цепи.

У., при гидролизе к-рых наряду с моносахаридами образуются вещества неуглеводного характера (агликоны), наз. г е т е р о з и д а м и, или *гликозидами*. Углеводный компонент в гликозидах м. б. представлен моносахаридом или олигосахаридом. В зависимости от того, связывается ли углеводная часть молекулы гликозида с агликоном посредством кислорода, серы или азота, различают О-, S- и N-гликозиды (подробнее см. *Гликозиды* и *Гликозиды сердечные*).

Свойства углеводов. Низкомолекулярные У., моносахариды и олигосахариды — бесцветные кристаллич. вещества, хорошо растворимые в воде. Эту группу У. наз. *сахарами*. Высокополимерные У. — аморфные вещества, не способные кристаллизоваться; некоторые из них образуют микрокристаллич. структуры. Эту группу называют н е с а х а р о п о д о б н ы м и У., она включает все полисахариды. Несахароподобные У. делятся на растворимые и нерастворимые в воде: растворимые полисахариды образуют вязкие коллоидные р-ры, нерастворимые — набухают. В большинстве органич. растворителей У. не растворяются.

Большинство природных моносахаридов относится к D-ряду; компонентами гликозидов, олиго- и полисахаридов и др. природных веществ являются также преим. моносахариды D-ряда. В водных р-рах моносахариды и восстанавливающие олигосахариды образуют таутомерные формы, между к-рыми устанавливается равновесие (см. *Мутаротация*). Химич. свойства У. обусловлены наличием большого числа спиртовых групп, карбонильной группы и полуацетального (гликозидного) гидроксильного в циклич. формах У. Моносахариды и восстанавливающие олигосахариды, а также У. со свободными полуацетальными группами окисляются до альдоновых к-т или соответствующих олигосахаридов с остатками альдоновых к-т в молекуле. Восстанавливающие свойства полисахаридов выражены слабо.

У. со свободной карбонильной группой дают реакции альдегидов, образуют гидразоны, озазоны и их замещенные. За счет полуацетального гидроксильного идет образование гликозидов; за счет спиртовых гидроксильных происходит алкилирование, арилирование, ацилирование У., образование эфиров неорганич. к-т. Наличие соседних гидроксильных обуславливает окисление У. иодной к-той, с образованием диальдегидов. У. дают ряд специфич. цветных реакций (с антроном, фенолом и триптофаном в серной к-те и др.); в основе большинства из них лежит образование из моносахаридов фурфурола и его замещенных (при определении полисахаридов в кислой среде идет гидролиз полисахаридов до моносахаридов). В основе количественных определений лежат методы окисления-восстановления и колориметрич. методы (подробнее о свойствах У. см. *Моносахариды*, *Олигосахариды*, *Полисахариды*, *Гликозиды*).

Получение У. Получают У. гл. обр. из природных источников. Некоторые моносахариды (глюкоза, фруктоза, галактоза и др.) и олигосахариды (молочный сахар, свекловичный сахар) получают в промышленных масштабах. В пром-сти в больших масштабах получают многие полисахариды, нашедшие практич. применения (крахмал, целлюлоза, агар-агар, альгинатная к-та, пектиновые вещества). Многие представи-

тели моносахаридов и олигосахаридов и их производные получены полусинтетич. путем из углеводов. В последние годы методы синтеза моно- и олигосахаридов разрабатываются весьма интенсивно. Полусинтетич. путем получают также многие полисахариды, т. наз. модифицированные полисахариды (производные целлюлозы, крахмала, декстрана), многие из к-рых производятся в крупных масштабах.

Значение У. Являясь широко распространенными природными веществами, У. выполняют в живых организмах весьма разнообразные функции. Многие У. являются в организме источником энергии (глюкоза, крахмал). Нек-рые олигосахариды (сахароза и рафиноза) и полисахариды (крахмал, гликоген, галакто- и глюкоманнаны) служат запасными веществами. Полисахариды у растений (целлюлоза) и у нек-рых животных, напр. ракообразных (хитин), являются конструктивным материалом. Многие У. (напр., гепарин, хондроитинсерные к-ты и др. мукополисахариды, а также многие гликозиды — сердечные гликозиды, нек-рые витамины и антибиотики) обладают высокой биологич. активностью. Многие полисахариды иммунологически активны (полисахариды веществ крови). У. содержатся во всех живых организмах в свободном виде и в виде компонентов сложных белков, нуклеиновых к-т, липидов и др. биологически активных веществ. Об обмене углеводов см. *Обмен веществ*.

Лит.: Кочетков Н. К., Торгов И. В., Ботвиник М. М., *Химия природных соединений*, М., 1961; *Углеводы и углеводный обмен. Материалы II Всес. конференции...*, М., 1962; *Химия и обмен и углеводов. Материалы III Всес. конференции...*, М., 1965; Степаненко Б. Н., *Углеводы*, М., 1966 [в печати]; Стейси М., Баркер С. А., *Углеводы живых тканей*, пер. с англ., М., 1965; *Comprehensive biochemistry*, ed. M. Florin, E. Stotz, v. 5, N. Y., 1963; v. 14, N. Y., 1964; *Methods in carbohydrate chemistry*, ed. R. L. Whistler, M. L. Wolfrom, v. 1—5, N. Y.—L., 1962—65; *Advances in carbohydrate chemistry*, v. 1—20, N. Y., 1945—65; *Carbohydrate Res.*, 1965, 1; Stanek J., [i. dr.], *Monosaccharides*, Prague, 1965; Bailey R. W., *Oligosaccharides*, N. Y., 1964; *The amino-sugars*, ed. E. Balazs, R. W. Jeanloz, N. Y.—L., 1965; Guthrie R. D., Honeyman J., *An introduction to the chemistry of carbohydrates*, 2 ed., Oxf., 1964; Michael F., *Synthese von Polysacchariden*, [Düsseldorf], 1963. См. также лит. при ст. *Моносахариды*, *Олигосахариды*, *Полисахариды*.

Л. И. Линевиц.

УГЛЕРОД (Carboneum) С — химич. элемент IV гр. периодич. системы Менделеева, п. н. 6, ат. в. 12,01115.

У. в виде древесного угля применялся в глубокой древности для восстановительной выплавки металлов. Издавна также известны алмаз (от греч. *адарас* — неукротимый; этим термином греки называли также особенно твердые минералы и драгоценные камни) и графит (от греч. *урафо* — пишу; уже в средние века графит применяли для производства тиглей и карандашей). А. Лавуазье в 1772, повторив опыты флорентийских ученых (1694) по нагреванию алмаза в солнечных лучах, сфокусированных линзой, доказал, что он сгорает на воздухе. Химич. состав алмаза окончательно был установлен в результате работ С. Теннанта (1797), показавшего, что одинаковые количества углекислого газа. Графит в течение долгого времени отождествлялся со сходными по внешнему виду минералами и был классифицирован в 1565 С. Гесснером как самостоятельный минерал. К. Шееле (1779), изучая окисление графита селитрой, пришел к выводу, что он является разновидностью минерального угля. Т. обр. было доказано единство химич. природы угля, графита и алмаза. Как индивидуальн. химич. элемент У. впервые рассматривался А. Лавуазье. Латинское название «*carboneum*» происходит от «*carbo*» — уголь.

Нахождение в природе. Общее содержание У. в земной коре 0,10 вес. %. Основная его масса находится в земной коре в связанном состоянии. Важнейшими из

минералов У. являются природные карбонаты, количество У. в к-рых оценивается в $9,6 \cdot 10^{15}$ т. Известны природные смешанные сульфаты-карбонаты и тартраты. У. входит также в состав нек-рых природных силикатов. Все горючие ископаемые (см. *Ископаемое твердое топливо*, *Угли бурые*, *Нефть*, *Битумы*, *Торф*, *Сланцы горючие*, *Газы природные горючие*) по химич. природе являются смесью соединений У. Их разведанные запасы содержат ок. 10^{13} т У. В атмосфере сосредоточено в виде углекислого газа $6 \cdot 10^{11}$ т У. (0,012 вес. % У. или 0,03 объемн. % CO_2). Количество У. в гидросфере, в основном, в виде растворенного углекислого газа, находящегося в равновесии с атмосферой, составляет 10^{14} т ($2,8 \cdot 10^{-3}$ вес. %). В живых организмах, имеющих в своем составе в среднем 18 вес. % У., всего содержится ок. 10^{12} т У.

В свободном состоянии У. находится в природе в виде алмаза и графита. Алмазы встречаются в форме отдельных кристаллов, сростков и агрегатов небольших размеров. Самый большой из найденных до сих пор алмазов весил 621,2 г, обычный их вес — от сотых карата до 1—2 каратов [карат = 0,200 г]. Чистые алмазы редки, иногда они содержат до 4,8% примесей (Si, Al, Ca, Mg, Fe, Ti и др.). Месторождения алмазов делятся на 2 типа: коренные (магматические) и россыпные (осадочные). Коренные месторождения (Африка, Якутская АССР) представляют собой гигантские трубчатые полости (диатермы) с овальным сечением диаметром до нескольких сот метров, уходящие вертикально вниз на несколько километров. Диатермы заполнены изверженными породами (кимберлитами) и продуктами их разрушения, среди к-рых без всякого порядка рассеяны алмазы. Содержание алмазов не превышает $(4-9) \cdot 10^{-5}$ вес. % от всей массы породы. Россыпные месторождения [ЮАР, Конго (Леопольдвиль), Бразилия, Индия, Австралийский союз, в СССР — на Урале и др.] образовались в результате разрушения коренных алмазоносных пород.

Графит является широко распространенным минералом, залегающим в виде зернистых, чешуйчатых или пластинчатых масс, содержащих иногда до 10—20% минеральных (Si, Al, Fe, Mg, Ca и др.) и летучих (N_2 , H_2 , CO_2 , CO, CH_4 , H_2O) примесей. Происхождение наиболее крупных месторождений графита связано с действием высоких темп-р и давлений на породы органического происхождения — каменные угли и битумы. Нек-рые скопления графита возникли при кристаллизации магмы, ассимилировавшей известняк, битуминозные и углистые породы. Жильные месторождения наиболее чистого и крупнокристаллического графита обязаны своим происхождением пневматолиту углеродсодержащих газов. Графит встречается также в элювиальных, реже аллювиальных россыпях. Значительные залежи графита имеются в СССР (в УССР, Амурской обл., Крыму, Свердловской обл., Челябинской обл., Бурятской АССР) и др. странах. По составу к элементарному У. приближаются наиболее богатые У. ископаемые угли — антрациты (до 98 вес. % У.).

Круговорот У. в природе, распределение и накопление его в земной коре в значительной степени связаны с жизнедеятельностью растительных организмов, ассимилирующих при фотосинтезе углекислый газ атмосферы. В результате гниения, горения и дыхания часть У. возвращается в атмосферу, а часть откладывается в виде органических или карбонатных остатков. У. поступает в атмосферу также при деятельности вулканов, из подземных газовых струй, из вод гидросферы и в результате производственной деятельности человека.

У. распространен и вне Земли. В парообразном состоянии, а также в виде соединений с азотом и водо-

родом У. обнаружен спектроскопически в атмосфере Солнца и других звезд. Предполагается, что У. принимает участие в т. н. «углеродно-азотном цикле» (см. Азот) — в термоядерных реакциях, являющихся источником звездной энергии. Линии паровоздушного У., циана, метана и окиси У. наблюдаются в спектрах комет и туманностей. Углекислый газ является основным компонентом атмосферы планеты Венеры, метан обнаружен в атмосфере Юпитера. Графит, реже алмазы, встречаются в каменных и железных метеоритах, среднее содержание У. в к-рых составляет 0,15 вес. %.

Изотопы, атом, валентность. Природный У. состоит из смеси стабильных изотопов: C^{12} (98,892%) и C^{13} (1,108%). В атмосфере в количестве ок. $2 \cdot 10^{-10}$ вес. % присутствует также радиоактивный изотоп C^{14} ($T_{1/2} = 5,6 \cdot 10^3$ лет, β), к-рый постоянно образуется в верхних слоях атмосферы при действии нейтронов космич. излучения на изотоп азота N^{14} по реакции: $N^{14}(n, p)C^{14}$ и участвует в круговороте У. Определение уд. активности C^{14} в углеродсодержащих остатках биогенного происхождения позволяет судить об их возрасте (см. Возраст геологический абсолютный). C^{14} является также одним из наиболее широко применяемых изотопных индикаторов. Искусственно C^{14} получают длительным облучением азотсодержащих мишеней [обычно Be_2N_2 или $Sa(NO_3)_2$] мощным потоком нейтронов в ядерном реакторе. После облучения вещество мишени переводят с помощью химич. операций в $BaC^{14}O_3$ или $Na_2C^{14}O_3$. В меньшей степени в качестве изотопного индикатора используется C^{13} . Получен также ряд короткоживущих радиоактивных изотопов У., не имеющих практич. значения (см. Изотопы). Сечение захвата тепловых нейтронов атомом У. 0,0045 барн.

Конфигурация внешней электронной оболочки атома У. $2s^2p^2$. Энергии ионизации (в эв): $C^0 \rightarrow C^+ \rightarrow C^{2+} \rightarrow C^{3+} \rightarrow C^{4+}$ соответственно равны 11,256; 24,376; 47,871 и 64,19. Несмотря на то, что атом У. в основном состоянии имеет 2 неспаренных электрона, для У. характерно образование 4 ковалентных связей. Этот факт объясняется предположением о возбуждении атома У. при взаимодействии до состояния $2s^1p^3$ с 4 неспаренными электронами, что является энергетически выгодным вследствие образования двух дополнительных связей (см. Валентность). Соединения, в к-рых число связей У. равно 3 (см. Радикалы свободные) или 2 (см. Карбены), как правило, неустойчивы в обычных условиях и обладают повышенной химич. активностью, что связано с наличием неспаренных электронов у атома У. Относительная стабильность углерода окиси СО и изонитрилов, в к-рых У. формально 2-валентен, объясняется 3-ковалентной поляризованной связью: $O^+ \equiv C^-$ и $R-N \equiv C^-$. В ряде случаев выгодным оказывается образование соединений 3-ковалентного положительно или отрицательно заряженного У., как это имеет место, напр., в карбония ионе $\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ R_2-C^+ \\ \diagup \\ R_3 \end{matrix}$ и в карбанионе $\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ R_2-C^- \\ \diagup \\ R_3 \end{matrix}$.

(см. также Углерода трехвалентного соединения).

Прочность ординарных, двойных и тройных связей атомов У. между собой и способность к образованию устойчивых цепей и циклов из атомов У. определяют громадное число углеродсодержащих соединений, изучаемых органической химией. В нек-рых солеобразных карбидах связь между атомами У. и металла, по-видимому, близка к ионной; в металлоподобных карбидах часть электронов У. участвует в образовании металл. связи. Атомный радиус У. 0,77 Å; ковалентные радиусы (в Å): 0,77; 0,67; 0,60 соответственно в ординарной, двойной и тройной связях; ионные радиусы: C^{4+} 0,20 Å; C^{4-} 2,60 Å.

В газообразном состоянии У. находится в виде молекул C_3 , C_2 , C_4 , C_6 и одноатомного У. В ничтожных количествах обнаружено также присутствие в парах У. молекул C_8 и C_7 .

Физические свойства. У. известен в виде двух кристаллич. модификаций — алмаза и графита. Термодинамически стабильным при обычных условиях является графит. Область устойчивости алмаза находится при высоких давлениях, однако благодаря кинетич. затрудненности перехода в графит он также существует при обычных условиях. Расчетным путем получено следующее ур-ние для кривой равновесия алмаз $\rightleftharpoons$ графит: $P(атм) = 7000 + 27 T$ (при $T > 1200^\circ K$). Тройная точка равновесия алмаз $\rightleftharpoons$ графит $\rightleftharpoons$ жидкий У. на диаграмме состояния У. находится ок. $3800 \pm 200^\circ$ и 125 кбар. Для твердого У. характерно также состояние с неупорядоченной структурой, называемое часто «аморфным» У.: кокс, сажа, уголь древесный, активный уголь и др. Все формы У. нерастворимы в обычных неорганич. и органич. растворителях и растворяются в расплавленных металлах: железе, кобальте, никеле, платиновых металлах и др., из к-рых при охлаждении У. кристаллизуется в виде графита или карбидов металлов. Нек-рые физич. свойства кристаллов алмаза и графита приведены в таблице.

Свойство	Графит		Алмаз
	вдоль оси а	вдоль оси с	
Плотн., г/см ³ (20°)	2,265		3,515
Ат. теплоемкость, кал/г-атом.град (25°)	2,066		1,449
Термич. коэфф. линейного расширения	$1,5 \cdot 10^{-6}$ (0—150°)	$2,83 \cdot 10^{-6}$ (15—800°)	$1,06 \cdot 10^{-6}$
Теплопроводность, кал/см.град.сек (25°)	0,96	0,19	0,33
Уд. электросопротивление, ом.см (25°)	$1 \cdot 10^{-4}$	1	$5 \cdot 10^{-14}$
Уд. магнитная восприимчивость, ед. СГСЕ (25°)	$-0,5 \cdot 10^{-6}$	$-22 \cdot 10^{-6}$	$-0,40 \cdot 10^{-6}$
Модуль упругости, кг/мм ² (20°)	$11,5 \cdot 10^4$	$0,18 \cdot 10^4$	$(10,7-12,3) \cdot 10^4$
Предел прочности, кг/мм ² (20°)	0,35—1,76		180
Твердость по Моосу	1—2	5,5	10

А л м а з — бесцветные, прозрачные, сильно преломляющие довольно хрупкие кристаллы. Наиболее часто встречаются следующие внешние формы: октаэдр, додекаэдр и куб. Большинство алмазов окрашено примесями в различные цвета вплоть до черного. Кристаллич. структура — кубич. гранецентрированная, $a = 3,5597 \text{ Å}$. Благодаря наличию в решетке непрерывной трехмерной сетки жестких ковалентных тетраэдрических (sp^3 -гибридных) связей с расстоянием $C-C$ 1,5445 Å (см. Кристаллы) алмаз является самым твердым из найденных в природе веществ и обладает наименьшей известной сжимаемостью, равной $0,16 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$. Твердость на разных гранях алмаза неодинакова: тв. куба (111) > тв. ромбодекаэдра (110) > тв. октаэдра (100). При темп-ра выше 1000° в вакууме или инертной атмосфере алмаз начинает, не плавясь, превращаться в графит; быстро этот процесс протекает при 1750° ; теплота перехода $453,2 \pm 20,3 \text{ кал/г-атом}$. Давление пара алмаза чрезвычайно мало и не определено. Являясь хорошим проводником тепла, по электрич. свойствам алмаз — изолятор, ширина его запрещенной зоны 5,6 эв; диамагнитен; показатель преломления 2,4195 (Na); угол полного внутреннего отражения $24^\circ 50'$ (Na). По нек-рым физич. свойствам алмазы могут быть

разбиты на 2 группы. Тетраэдрические не прозрачны для УФ-лучей с длиной волны $< 3000 \text{ \AA}$, люминесцируют, фосфоресцируют и являются оптически анизотропными. Октаэдрические прозрачны для УФ-лучей до $2250 \text{ \AA}$, не люминесцируют, не фосфоресцируют и дают большее количество отражений на рентгенограммах. Различия в свойствах связывают с существованием структурных разновидностей алмаза, отличающихся только ориентацией в кристаллич. решетке электронных оболочек атомов У. Свойства, указанные в таблице, практически одинаковы для обеих групп алмазов.

Графит имеет серо-черный цвет с металлич. блеском; жирный на ощупь. Кристаллич. структура гексагональная, $a = 2,462 \text{ \AA}$, $c = 6,701 \text{ \AA}$. Кристаллич. решетка состоит из бесконечных плоских параллельных слоев, образованных правильными шестиугольниками из атомов У., с расстоянием С—С $1,42 \text{ \AA}$. Слои отстоят друг от друга на $3,35 \text{ \AA}$. Атом С каждого слоя расположен против центра шестиугольника соседнего; т. обр., положение слоев повторяется через один (см. *Кристаллы*). Внутри слоя атомы С связаны между собой ковалентными sp^2 -гибридными связями, связь между слоями осуществляется силами Ван-дер-Ваальса. Такая структура определяет сильную анизотропию физич. свойств графита. Известна также ромбоэдрич. (трехслойная) модификация графита, отличающаяся от гексагональной (двухслойной) только тем, что положение плоских слоев в ее структуре повторяется через 2 слоя. Физич. и химич. свойства обеих модификаций очень близки. Ромбоэдрический графит, содержание которого в некоторых природных образцах достигает 30%, при нагревании до $2000\text{--}3000^\circ$ переходит в гексагональный. Образуется ромбоэдрич. модификация графита при небольших механич. деформациях гексагональной формы. Так, измельчение графита повышает долю ромбоэдрич. модификации с 4—5% до 15%.

При атмосферном давлении графит возгоняется ок. 3700° ; плавится при давлении выше 105 кг/см^2 и темп-ре выше 3700° , что отвечает тройной точке: графит $\rightleftharpoons$ жидкий У. $\rightleftharpoons$ газообразный У., на диаграмме состояния У. Давление пара графита составляет $10^{-5}\text{--}10^{-1} \text{ мм рт. ст.}$ в интервале темп-р $2200\text{--}3000^\circ$; теплота испарения $171,698 \text{ ккал/г-атом}$ (25°). Теплопроводность и электропроводность графита того же порядка, что и у металлов. Темп-рный коэфф. электропроводности для направления, параллельного плоскости слоев, положительн, для направления вдоль оси с данные разных авторов расходятся. Графит диамагнитен: сверхпроводящего состояния не наблюдается вплоть до $-271,91^\circ$. Свойства графита значительно изменяются при облучении нейтронами: увеличиваются электропроводность, модуль упругости и твердость; теплопроводность уменьшается приблизительно в 20 раз.

«Аморфный» У. В основе строения «аморфного» У. лежит разупорядоченная структура мелкокристаллич. графита, в отдельных частях к-рого размером от десятков до неск. тысяч $\text{\AA}$ слой атомов У. остаются только параллельными и расположенными на равных расстояниях без строгой взаимной ориентации. Возможны нарушения параллельности слоев. «Аморфный» У. всегда содержит значительные количества примесей и рассматривается также как смесь высокомолекулярных ароматич. соединений У. При нагревании выше $1500\text{--}1600^\circ$ наблюдается рост частиц и упорядочение их структуры, т. е. переход «аморфного» У. в графит. Теплота перехода колеблется для разных видов «аморфного» У. в пределах $1,7\text{--}2,6 \text{ ккал/моль}$. Хорошо графитируются некоторые коксы и ископаемые угли, плохо — сажа, пековые коксы и древесные угли. Физич. свойства «аморфного»

У. зависят от степени упорядоченности и дисперсности. Плотность, теплоемкость, теплопроводность и электропроводность «аморфного» У. всегда меньше, чем у графита. Из-за развитой поверхности с насыщенными валентностями У. некоторые виды «аморфного» У. обладают по сравнению с графитом повышенной реакционной способностью и большей адсорбционной и каталитич. активностью (см. *Активный уголь*). Недавно получен элементарный У. (содержит до 99%С) слоисто-цепочечного строения, близкий по структуре к одномерному цепному полимеру У.—к а р б и н у.

Химические свойства. При обычных темп-рах У. химически инертен, однако при достаточно высоких он соединяется со многими элементами и характеризуется сильными восстановительными свойствами. Химич. активность разных форм У. убывает по ряду: «аморфный» У., графит, алмаз. При нагревании на воздухе «аморфный» У., графит и алмаз воспламеняются соответственно при темп-рах выше $300\text{--}500^\circ$, $600\text{--}700^\circ$ и $850\text{--}1000^\circ$. Продуктами горения являются CO_2 и СО (см. *Углерода двуокись* и *Углерода окись*), образующиеся по реакциям: $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$; $\Delta H_{298}^\circ = -94,0518 \text{ ккал/моль}$ (графит) и $\text{C} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}$; $\Delta H_{298}^\circ = -26,4157 \text{ ккал/моль}$ (графит). Дегидратацией малоновой к-ты под действием пятиокиси фосфора в вакууме при 140° может быть получена *недоокись углерода* C_3O_2 . Имеются предположения о существовании неустойчивых окислов У. C_5O и C_2O .

Двуокись У. CO_2 является ангидридом угольной кислоты H_2CO_3 , соли к-рой известны под названием карбонатов. Получены перекисные производные H_2CO_3 , пероксикарбонаты — соли невыделенных в свободном состоянии пероксомонокарбонной H_2CO_4 и пероксодикарбонной $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$ кислот. Окись У. СО — пероксодикарбонный окисел и не может рассматриваться как ангидрид простейшей из органич. ряда карбоновых кислот — муравьиной кислоты H_2CO_2 , несмотря на соответствие составов. СО образует соединения с металлами общей формулы $\text{Me}_m(\text{CO})_n$, называемые карбонилами (см. *Карбонилы металлов*).

Фтор не взаимодействует с алмазом. Взаимодействие фтора с графитом начинается выше 900° , с «аморфным» У. — при комнатной темп-ре, иногда с воспламенением. Основным компонентом газообразных продуктов взаимодействия, представляющих собой смесь различных фторуглеродов, является CF_4 . Непосредственное соединение У. с хлором с образованием C_2Cl_2 и C_6Cl_6 наблюдалось только при помещении электрич. дуги между графитовыми электродами в атмосферу сухого хлора. Газообразные бромиды и иодиды У. не могут быть получены непосредственным взаимодействием элементов. Следует отметить, что при длительном нагревании графита с почти идеальной структурой в парах галогенов при повышенных темп-рах получают твердые слоистые соединения, напр. CF , C_4F , C_6Br , C_6Cl , C_6I , образовавшиеся в результате внедрения атомов галогенов между углеродными слоями.

Количество галогенидов У., к-рые обычно рассматриваются как производные углеводородов, где атомы водорода полностью замещены галогенами, огромно. Устойчивость их уменьшается при переходе от фтора к иоду. Простейшими галогенидами У. являются тетрагалогениды состава CX_4 , имеющие тетраэдрич. строение с расстояниями С—F, С—Cl, С—Br и С—I, соответственно (в $\text{\AA}$): 1,36; 1,76; 1,94; 2,12. См. *Углерода галогениды*.

Получены простейшие смешанные галогениды У. Дифтордихлорметан CF_2Cl_2 используется в качестве рабочего вещества холодильных установок под названием «фреон» (см. *Фреоны*). Широкое применение для произ-ва пластич. масс находит легко

полимеризующиеся *тетрафторэтилен* C_2F_4 и *хлортрифторэтилен* C_2ClF_3 (см. также *Политетрафторэтилен* и *Полихлорфторэтилен*). О продуктах неполного замещения водорода на галоген в углеводородах см. *Галогенозамещенные углеводороды*. Из оксигалогенидов У. общей формулы COX_n наиболее известна хлорокись У. $COCl_2$ (см. *Фосген*).

Непосредственное соединение серы с алмазом происходит при температурах 900—1000°, с графитом и «аморфным» У. при 700—800°. Продуктом реакции во всех случаях является У. двусернистый (*сероуглерод*) CS_2 . В особых условиях могут быть получены неустойчивые низшие сульфиды У. Под действием тихого электрич. разряда на CS_2 при —185° образуется белая тиоокись У. (моносουλфид) CS , к-рая уже при —180° со взрывом полимеризуется в красно-коричневый порошок плотн. 1,66, не растворимый в воде и спирте. Тиодид окиси У. C_3S_2 образуется из жидкого или газообразного CS_2 в электрич. дуге между графитовыми электродами и представляет собой ярко-красную сильнопреломляющую жидкость с резким запахом; плотн. 1,27, т. пл. —0,5°; выше 90° разлагается; растворима в сероуглероде, спирте, бензоле; в растворах, особенно на свету, легко полимеризуется.

Известны диселенид У. CSe_2 и смешанные халькогениды У.: $CSeS$ и $CSTe$ — неустойчивые светочувствительные жидкости. Среди оксихалькогенидов У. общей формулы COX , получающихся при взаимодействии СО и элементарных халькогенов при высоких темп-рах, наиболее изучена *сероокись углерода* COS . Представителем тиогалогенидов У. является *тиофосген* $CSCl_2$. Сероуглерод может присоединять ион S^{2-} с образованием иона $[CS_3]^{2-}$. Соли, производные от этого иона, наз. *тиокарбонатами*, а соответствующая кислота, являющаяся аналогом угольной, — *тиоугольной кислотой* (триугольной) H_2CS_3 . Существуют кислоты, занимающие промежуточное положение между угольной и тиоугольной: дитиоугольная H_2COS_2 и монотиоугольная H_2CO_2S . В свободном состоянии выделена также нестойкая тиомонадугольная к-та H_2CS_4 , соли к-рой получают при действии CS_2 на полисульфиды.

Водород не взаимодействует с алмазом. Без катализатора (Ni, Pt) реакция водорода с графитом и «аморфным» У. при 600—1000° протекает очень медленно с образованием преим. *метана* CH_4 : $C + 2H_2 = CH_4$, $\Delta H_{298}^\circ = -17,87$ ккал/моль (графит). Для сдвига равновесия вправо необходимо понижение темп-ры и повышение давления. При темп-рах выше 1500—2000° образуется *ацетилен* C_2H_2 , равновесная концентрация к-рого повышается с температурой. В зависимости от темп-ры и давления в продуктах реакции У. с водородом могут присутствовать также *этан* C_2H_6 , *бензол* C_6H_6 и др. углеводороды.

Взаимодействие У. с азотом с образованием *циана* $(CN)_2$ происходит только при пропускании электрич. разряда между угольными электродами в атмосфере азота. При нагревании У. в смеси азота и водорода до очень высоких темп-р образуется цианистый водород (*синильная кислота*) HCN . Многочисленные производные синильной к-ты образуются замещением водорода на ионы металлов или одновалентные радикалы (см. *Цианиды*, *Галогеноцианы*, *Нитрилы*). Известны также оксидиан $(CNO)_2$, тиоциан (*родан*) $(CNS)_2$, селеноциан $(CNSe)_2$, соответствующие кислоты: *циановая кислота* HCN , *тиоциановая* $HSCN$ (см. *Роданистоводородная кислота*), *селеноциановая* $HSeCN$ и их производные.

Многие металлы соединяются с У. при высоких темп-рах, давая *карбиды*. Выдерживание графита с хорошо упорядоченной структурой в парах щелоч-

ных металлов при 300—360° приводит к образованию нестойких соединений включения, напр. C_8K , $C_{24}K$, C_8Rb , C_8Cs и др., похожих по строению на соединения графита с галогенами.

При нагревании все формы У. восстанавливают окислы металлов. При этом выделяются свободные металлы (Zn, Cd, Cu, Pb, Sb и др.) или образуются *карбиды* (CaC_2 , VC , TaC и др.). Для легковосстанавливаемых окислов (с небольшим сродством $Me-O$) в восстановительной реакции участвует СО, а образующаяся CO_2 реагирует с С, регенерируя СО: $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$. Большое значение в пром-сти (см. *Газификация твердых топлив*) играют обратимые реакции взаимодействия У. с водяным паром и углекислым газом: $C + H_2O = CO + H_2$, $\Delta H_{298}^\circ = -31,14$ ккал/моль (графит), $C + CO_2 = 2CO$, $\Delta H_{298}^\circ = -40,79$ ккал/моль (графит), протекающие с заметной скоростью при темп-рах, соответственно выше 800 и 600°.

Горячие конц. щелочи и конц. кислоты при комнатной темп-ре не действуют на У. в любой форме. При нагревании конц. H_2SO_4 не взаимодействует с алмазом и графитом, но медленно окисляет выше 100° «аморфный» У. с образованием CO_2 . Под действием горячей конц. HNO_3 алмаз не меняется, а нек-рые сорта графита и «аморфного» У. вспучиваются. Хромовая смесь окисляет алмаз до CO_2 при 180—230°, графит и «аморфный» У. — при более низких темп-рах. Умеренное нагревание графита и «аморфного» У. в смеси растворов конц. HNO_3 и $KClO_3$ приводит к медленному окислению У., в конечном счете с образованием меллитовой к-ты $C_6(COOH)_6$. В случае окисления этой смесью графита и графитируемых «аморфных» У. в качестве промежуточного продукта образуется твердое желтое вещество, называемое *графитовой кислотой*, или *окисью графита*. Для графитовой к-ты предложен ряд формул: $C_6(OH)_3$, $C_8O_4H_2$, $C_8O_2(OH)_2$, $C_{11}H_2O_5$ и др., однако состав ее, по-видимому, не является постоянным и зависит от структуры исходного У. и времени проведения реакции. В высшем состоянии графитовая к-та гигроскопична, окрашена в бурый цвет и устойчива при нагревании до темп-ры ок. 100°. При нагревании графита с конц. H_2SO_4 в присутствии окислителей (HNO_3 , CrO_3 , $KMnO_4$ и др.) образуется синий, устойчивый только в присутствии конц. кислоты, «б и с у л ь ф а т г р а ф и т а», состав к-рого близок к $(C_{24}SO_4H_2)_n$. Подобным образом могут быть получены другие твердые соли графита: «нитрат», «перхлорат», «биселенат» и пр., имеющие структуру графита с увеличенным расстоянием между слоями за счет внедрения ионов кислотных остатков.

Об аналитич. определении У. см. *Углерода и водорода определение*.

Получение. При добыче алмазов раздробленная и измельченная алмазоносная порода подвергается гравитационному обогащению (см. *Обогащение полезных ископаемых*) в потоке воды. Полученный концентрат поступает на качающиеся железные столы, покрытые слоем специального жирового состава, к к-рому алмазы и нек-рые другие гидрофобные минералы, напр. пирит, прилипают, в то время как остальные материалы сносятся водой. Выделение алмазов из жировой массы производится обработкой последней горячей водой, после чего алмазы очищаются промывкой в кислотах и щелочах и сортируются. Применяется также обнаружение алмазов в концентратах с помощью рентгеновских лучей.

В настоящее время в ряде стран (СССР, США, Швеция, Япония и др.) освоено промышленное произ-во искусственных алмазов; первые надежные опубликованные данные по их получению появи-

лись в 1955 (США). Для получения алмазов исходное сырье (графит, сажа, сахарный уголь и др. богатые У. материалы) подвергают действию высоких давлений ($> 50\,000\text{ атм}$) и темп-ры ($> 1200^\circ$), отвечающих области термодинамич. устойчивости алмаза. Важным условием получения алмаза из угля является наличие катализаторов (железо, никель, хром, тантал, марганец, платиновые металлы и др.). Обычно катализатор и углеродные материалы послойно засыпаются в контейнер, к-рый помещается в рабочую камеру высокого давления.

Нагревание осуществляется пропусканием электрич. тока. Алмазы образуются на границе между углеродистым материалом и расплавленным металлом — катализатором — и извлекаются после дробления и кипячения смеси в кислотах. Имеются сообщения о возможности получения искусственных алмазов без катализаторов: при темп-ре 4980° и давлении $210\,930\text{ атм}$ или при действии на графит взрывной волны с ударной мощностью ок. $300\,000\text{ атм}$. Искусственные алмазы содержат небольшие количества примесей и в зависимости от темп-ры получения окрашены в различные цвета. Вес искусственных алмазов достигает 1 карата.

Используемые в пром-сти естественные графиты редко могут быть добыты непосредственно, без предварительной обработки и очистки графитовых руд. Методы переработки графитовых руд зависят от характера месторождения. Скрытокристаллич. графиты (величина кристаллов 10^{-4} — 10^{-6} см) обогащаются гл. обр. рудоразборкой (см. *Обогащение полезных ископаемых*), что вызывается их тесным сростанием с другими тонкодисперсными минералами. Иногда применяют обогащение избирательным стадийным измельчением. Промышленное значение имеют руды скрытокристаллич. графита, содержащие 60—70% графита. В отдельных случаях (благоприятный состав золоторазрушающей части руды, близость к потребителю и пр.) разрабатываются руды с содержанием графита до 25%. Явнокристаллич. графиты (величина кристаллов $> 10^{-4}\text{ см}$) более или менее легко отделяются от посторонних минералов и эффективно обогащаются флотацией до концентратов с зольностью 5—10%. Экономически выгодна разработка руд явнокристаллич. графита с содержанием графита всего 2—3%. Произ-во товарного графита заканчивается размолом концентратов и классификацией материала по крупности частиц. Для получения графита высокой чистоты концентраты подвергаются многократной обработке конц. HCl и промывке конц. HF. Уменьшение зольности графита до 1% и меньше достигается также при нагревании материала в электрич. печи выше 2200° . Графит очень высокой чистоты (содержание примесей до $10^{-8}\%$) получается нагреванием в атмосфере хлора или фтора с последующим прокаливанием в вакууме при 2000 — 3000° .

Из разновидностей искусственного графита наиболее широкое применение в пром-сти находят кусковой графит из кокса и антрацита, пирографит и доменный графит. В общих чертах технологич. схема приготовления искусственного кускового графита включает след. этапы: 1) прокаливание исходного углеродсодержащего сырья (кокс, антрациты) при 1300 — 1400° ; 2) измельчение материала до $0,09$ — 10 мм ; 3) смещение измельченного продукта со связующими (кам.-уг. смола или пек, синтетич. смолы); 4) прессование смеси при давлении больше 500 кг/см^2 ; 5) обжиг прессованных заготовок при темп-рах до 1300° в процессе к-рого происходит кокование связующих; 6) графитация материалов при 2200 — 3000° в электрич. печах. В зависимости от исходного сырья, связующих добавок, рецептуры смеси, темп-ры и длительности графитации и проч. факторов получают сорта искусственного

графита с большим разнообразием свойств. По размерам частиц кусковые графиты являются скрытокристаллическими. Пирографит получают пиролизом различных углеводородов на нагретых до 1000 — 2500° различных твердых подложках потоком инертного газа. Углеводороды обычно подаются к нагретым твердым подложкам потоком инертного газа. Пирографит отличается высокой плотностью, анизотропией свойств и прочностью при высоких темп-рах. Доменный графит всплывает на поверхность расплавленного чугуна при его медленном охлаждении и после разливки переходит в скрап. Разделение скрапа на грохоте дает полупродукт с содержанием ок. 20% графита, к-рый обогащается отсеванием или разделением на наклонных плоскостях до зольности 20—30%. Окончательная очистка производится обработкой концентрата в кислотах и флотацией. Доменный графит состоит из крупных частиц, имеющих форму чешуек.

Применение. Наиболее крупные и прозрачные кристаллы естественных алмазов после огранки и шлифовки (бриллианты) используются для изготовления ювелирных изделий. Ок. 80—85% ежегодной мировой добычи алмазов составляют технич. алмазы, большая часть к-рых потребляется металлообрабатывающей пром-стью для сверления, резки, огранки и шлифовки особо твердых материалов. Алмазы применяют также при бурении горных пород и для изготовления деталей особо точных приборов и инструментов. Из алмазных пластин готовятся волокна (фильтры) для протягивания тончайших проволок и нитей (до $0,001\text{ мм}$ диаметром). Получаемые в настоящее время искусственные алмазы имеют только технич. значение и используются гл. обр. для изготовления абразивных материалов, в частности для доводки инструментов из карбидных твердых сплавов.

Благодаря совокупности ценных физико-химич. свойств графит и материалы на его основе применяют во многих областях современной пром-сти. Высокая жаропрочность обуславливает использование графита в произ-ве огнеупорных материалов и изделий: литейных форм, плавильных тиглей, керамики, противонакипных красок в литейном деле и пр. Искусственный кусковой графит и пирографит применяют как эрозионностойкие покрытия для сопел ракетных двигателей, камер сгорания, носовых конусов и для изготовления нек-рых деталей ракет. Вследствие высокой электропроводности как естественные, так и искусственные графиты широко используют для изготовления электротехнич. изделий и материалов: гальванич. элементов, щелочных аккумуляторов, электродов, скользящих контактов, нагревателей, проводящих покрытий и пр. Благодаря химич. стойкости естественные и искусственные графиты применяют в химич. машиностроении в качестве конструктивных материалов (произ-во плит для футеровки, труб, теплообменников и пр.). Широко применяют в химич. машиностроении графитопласты (литой графит) и графиты, пропитанные различными смолами и лаками. Малый коэфф. трения графита используется для изготовления смазочных и антифрикционных изделий на его основе. Блоки из очень чистого искусственного графита используют в ядерной технике как замедлители нейтронов. Графит также применяют для произ-ва карандашей и красок.

О получении и применении различных промышленных продуктов, являющихся по свойствам и строению «аморфным» У., см. *Кокс, Сажа, Уголь древесный, Активный уголь*.

Лит.: Рем и Г., Курс неорганической химии, пер. с нем., т. 1, М., 1963; Некрасов Б. В., Курс общей химии, 14 изд., М., 1962; Минералы. Справочник, т. 1, М., 1960; Бетехтин М., Курс минералогии, 3 изд., М., 1961; Уббелодэ А. Р., Льюис Ф. А., Графит и его кристаллические соединения,

пер. с англ., М., 1965; Шафрановский И. И., Алмазы, М.—Л., 1964; Веселовский В. С., Химическая природа горючих ископаемых, М., 1955; Требования промышленности к качеству минерального сырья, вып. 3—Веселовский В. С., Графит, 2 изд., М., 1960; Конструкционные углеродистые материалы. Сб. 1, М., 1964; Чалых Е. Ф., Технология углеродистых материалов, М., 1963; Реакции углерода с галогенами, пер. с англ. и франц., М., 1963; Колосовская М. Я., Цветные металлы, 1964, № 12, 88—91; Шулепов С. В., Атом углерода и искусственный графит, Челябинск, 1965; Рабинович И. Б. [и др.], ДАН СССР, 1966, 168, № 3, 599; K i r k, v. 2, 3, N. Y., 1954; P a s c a l, t. 5, P., 1952; U l m a n n, 3 Aufl., Bd 9, Münch.—B., 1957; M e i l o r, v. 5, 6, L.—N. Y.—Toronto, 1946; Thorpe's dictionary of applied chemistry, v. 2, 4 ed., L.—[a. o.], 1938.

В. А. Поповкин.

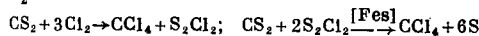
УГЛЕРОДА ГАЛОГЕНИДЫ — соединения углерода с галогенами (CF_4 , CCl_4 , CBr_4 , CJ_4).

Формулы У. г.	Мол. в.	Межмолекулярные расстояния, С—Hal, Å	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Плотность, г/см ³
CF_4	88,01	1,36	—183,6	—128	3,94 г/л
CCl_4	153,84	1,76	—22,87	76,75	1,593
CBr_4	331,67	1,94	93,7	189,5	—
CJ_4	519,6	2,12	171	—	4,32

Из всех У. г. самое большое значение имеет **Ч** — четыреххлористый углерод (тетрахлорметан, перхлорметан, технич. «тетра») CCl_4 — бесцветная негорючая жидкость со сладковатым запахом. Упругость пара 33,4 мм рт. ст. (0°); n_D^{20} 1,4607; C_p 31,78 кал/г (25°); вязкость 0,88 спуаз (25°). Растворимость в воде 0,077 г/мл (25°); растворимость воды в CCl_4 0,01 г/мл (24°). Образует азеотропы: с водой (т. кип. 66°; 95,9% CCl_4); с муравьиной к-той (т. кип. 66,65°; 81,5% CCl_4); с метанолом (т. кип. 55,7°; 79,4% CCl_4) и др. жидкостями. CCl_4 растворяет разнообразные органич. соединения.

В обычных условиях CCl_4 химически инертен. Он устойчив к действию воздуха, света, конц. серной к-ты и других реагентов. Выше 250° на поверхности металлов разлагается, образуя фосген. В присутствии железа, алюминия реагирует с водой при обычной темп-ре: $\text{CCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{HCl}$. Трехфтористая сурьма и HF превращают CCl_4 и CCl_2F_2 (см. Фреоны); со спиртами в присутствии щелочи образует ортоугольные эфиры: $\text{CCl}_4 + 4\text{NaOC}_2\text{H}_5 \rightarrow 4\text{NaCl} + \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; в свободно-радикальных реакциях и **теломеризации** CCl_4 служит переносчиком галогена: $\text{CH}_3 + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{CCl}_3$; $2\text{CCl}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_6$; $\text{CCl}_4 + n\text{CH}_2 = \text{CH}_2 \xrightarrow{100^\circ\text{атм}} \text{—Cl}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{—CH}_2)_n\text{Cl}$, $n=1-6$; при нагревании CCl_4 с AgF, AlBr₃ или AlJ₃ получают соответствующие У. г.

Четыреххлористый углерод получают хлорированием метана, хлороформа, а также этана, пропана, бутана и других углеводородов при их одновременном расщеплении. Очень распространен метод хлорирования сероуглерода в присутствии SbCl₅, AlCl₃ или J₂:



CCl_4 широко применяют в технике как невоспламеняющийся и негорючий растворитель для смол, лаков, жиров, восков и др. Его используют как растворитель при проведении многих реакций, в том числе и производственных, напр. при хлорировании. CCl_4 рекомендован и как огнетушительное средство, особенно в тех случаях, когда для этой цели непригодна или недопустима вода (напр., при тушении не смешивающихся с водой жидкостей, меньшей, чем вода плотности).

CCl_4 обладает меньшим, чем хлороформ, наркотич. действием, но по токсичности превосходит его; вызыва-

ет тяжелые поражения печени и гл. обр. почек. Предельно допустимая концентрация паров CCl_4 в воздухе 0,02 мг/л.

Ч — четырехфтористый углерод CF_4 — газ без цвета и запаха. Плохо растворим в воде; CF_4 не гидролизуются и не разлагается водными р-рами щелочей. Может быть получен при обычной темп-ре действием фтора на аморфный углерод или реакцией CCl_4 с AgF. CF_4 обладает высокой химич. и термич. устойчивостью; используется в качестве запирающей жидкости в тензиметрах для низких темп-р.

Ч — четырехбромистый углерод CBr_4 — моноклинные кристаллы, переходящие в кубические при 47°. Может быть получен действием AlBr₃ на CCl_4 при 100°, реакцией CS_2 с Br₂, обработкой ацетона избытком щелочного р-ра брома. В воде плохо растворим; при нагревании с ней до 200° в запаянной трубке гидролизуются до CO_2 и HBr.

Ч — четырехйодистый углерод CJ_4 — кубические кристаллы темно-красного цвета. Наименее устойчив среди всех У. г. Сублимируется в вакууме при 90—100°, при более высокой темп-ре легко разлагается с отщеплением иода. Свет инициирует реакцию разложения с образованием C_2J_4 . Получают CJ_4 реакцией CCl_4 с иодидами алюминия, висмута, кальция или бора, а также нагреванием CCl_4 с CH_3J и AlCl_3 .

Н. А. Шиллер.

УГЛЕРОДА ДВУОКИСЬ (угольный ангидрид, углекислый газ) CO_2 — соединение углерода с кислородом, конечный продукт окисления углерода; бесцветный, обладающий слегка кислотным вкусом и запахом, газ. Плотн. 1,9768 г/л (0° и 1 атм); $t_{\text{крит.}}$ 31,0°, $p_{\text{крит.}}$ 75,2 атм, $v_{\text{крит.}}$ 2,156 л/кг. Тройная точка лежит при —56,6° и 5,28 атм. Плотн. жидкого CO_2 0,925 кг/л (0° и 35,54 атм), твердого CO_2 1,512 кг/л (в тройной точке). При обычном давлении сублимирует при —78,515°. При комнатной темп-ре сжижается под давлением 58,46 атм, имеет плотн. 0,771 кг/л. Стандартная теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -94,0518$ ккал/моль. Молярная теплоемкость выражается в зависимости от темп-ры ур-нием $C_p = 0,00326t - 0,00000079t^2 + 8,84$ (в интервале 0—1400°). Ур-ние Ван-дер-Ваальса для $\text{CO}_{2\text{газ}}$

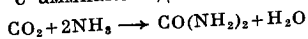
$$\left(p - \frac{0,00719}{v^2}\right)(v - 0,001912) = RT$$

Теплота плавления 2,24 ккал/моль (—56,6°), теплота испарения 6,0 ккал/моль (—56,6°).

Твердая CO_2 кристаллизуется в кубич. гранецентрированной решетке, $a = 5,62\text{Å}$; оба атома O каждой молекулы лежат на одной прямой с атомом C, расстояние C—O 1,05Å. Свободная молекула также вытянута по прямой и построена симметрично (O=C=O), расстояние C—O равно 1,13Å. Газообразный CO_2 растворим в воде, аниле, ацетоне, бензальдегиде, бензоле, серной к-те, уксусной к-те, низших спиртах, хлороформе и четыреххлористом углероде. Растворимость CO_2 в воде (вс. %): 0,335 (0°), 0,169 (20°), 0,097 (40°), 0,058 (60°). Жидкая CO_2 хорошо растворима в спирте и эфире, слабо — в воде. Во льду $\text{CO}_{2\text{газ}}$ растворяется в интервале от —5° до —20° в количестве от $1/20$ до $1/100$ от растворимости в воде при 0°. При охлаждении под повышенным давлением образует с водой гидрат $\text{CO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, темп-ры разложения к-рого в зависимости от давления: —24°, 0°, 10° соответственно при 1,1; 12,6; 45,8 атм. Известны смешанные гидраты CO_2 с CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 .

С иодой CO_2 реагирует с образованием **угольной кислоты**. Термически CO_2 устойчива, диссоциирует на окись углерода и кислород при высокой темп-ре: % диссоциации при 2000°, 2900°, 5000° соответственно 2; 50; 99. Диссоциация ускоряется под действием УФ-лучей, высокого давления и электроразряда.

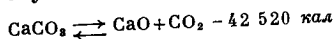
Химически CO_2 довольно инертна. С сильными основаниями она как ангидрид угольной кислоты энергично реагирует, образуя карбонаты. При высокой температуре CO_2 реагирует с сильно электроположительными металлами, отдавая полностью или частично свой кислород. При температуре красного каления CO_2 с кальцием дает карбид и окись кальция: $5\text{Ca} + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{CaC}_2 + 4\text{CaO}$; при высокой температуре CO_2 окисляет железо, кремний и сурьму. При 200° в присутствии окиси меди CO_2 реагирует с водородом: $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. При пропускании CO_2 над раскаленным углем образуется окись углерода: $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$. В состоянии равновесия при атмосферном давлении в газовой смеси содержится CO в %: 2; 57,7; 94,0; 99,3 соответственно при температуре 450° , 700° , 800° , 1000° . Ниже 800° равновесие устанавливается лишь в присутствии катализатора. При температуре красного каления CO_2 с аммиаком дает мочевины:



При той же температуре с сероуглеродом в присутствии меди образует серу и окись углерода: $\text{CO}_2 + \text{CS}_2 = 2\text{CO} + \text{S}_2$. CO_2 реагирует с органическими соединениями (см. Карбоксилирование).

В природе CO_2 находится в виде примеси к атмосферному воздуху — в количестве 0,03 об. % или $2,3 \cdot 10^{12}$ т, в гидросфере, в растворенном виде в некоторых минеральных источниках — в количестве $1,4 \cdot 10^{14}$ т, в литосфере в форме карбонатов (кальцит, доломит, мрамор) — $5,5 \cdot 10^{16}$ т. CO_2 образуется при разложении органических, углеродсодержащих веществ в процессах брожения, при сжигании топлива, является продуктом обмена веществ в организме и играет важную роль в процессе фотосинтеза.

В лаборатории CO_2 можно получить разложением мрамора соляной кислотой в аппарате Кипша, иногда нагреванием бикарбоната натрия или магnezита. В технике CO_2 получают обжигом известняка или мела:



Равновесное давление диссоциации CO_2 (мм рт. ст.) составляет: 100, 342, 755, 1490 соответственно при 750° , 840° , 910° , 950° . Температура в зоне обжига поддерживается в пределах $900\text{—}1300^\circ$ в зависимости от плотности сырья и содержания в нем CaCO_3 . В отходящих газах содержание CO_2 до 40%. Для очистки CO_2 пропускают через башни, в которых по кускам кокса стекает р-р поташа. Последний поглощает CO_2 с образованием бикарбоната и вновь выделяет ее при кипячении. В качестве адсорбента лучше использовать р-р этаноламина $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, к-рый при нагревании выделяет CO_2 , поглощенный при обычной температуре. Перед ожиганием из CO_2 удаляют H_2S , SO_2 , а также воду с помощью хлористого кальция, силикагеля, активированного алюминия.

Главным потребителем CO_2 является пищевая промышленность: производство сахара, пива, газированных вод. CO_2 идет на изготовление «сухого льда», к-рый дает лучший охлаждающий эффект, чем водяной лед, удобен при консервации пищевых продуктов и испаряется без остатка. CO_2 применяют для тушения пожаров, в качестве нагнетающего газа для перекачки легковоспламеняемых жидкостей. В химической промышленности CO_2 расходуется на получение соды, мочевины и оксикарбонатов к-т, при проведении реакций в инертной среде, применяется как теплоноситель в графитовом реакторе. На угольных разработках «сухой лед» используют при взрывных работах. При содержании CO_2 в воздухе в количестве свыше 4% происходит раздражение дыхательных путей, шум в ушах, головокружение, головная боль.

Лит.: Общая химическая технология, под ред. И. С. Вольфковича, т. 1, М.—Л., 1952, с. 515—23; Р е м и Г., Курс неор-

ганической химии, пер. с нем., т. 1, М., 1963, с. 481; Ullmann, 3 Aufl., Bd 9, Münch.—B., 1957, S. 748—75 Ю. И. Романьков.

УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА ОПРЕДЕЛЕНИЕ —

основной метод элементного анализа органических соединений; впервые осуществлен более ста лет тому назад Ж. Гей-Люссаком и Л. Тенаром. Значительным событием было создание Ф. Преглем (1911) метода У. и в. о. с миллиграммовыми навесками. Существующие методы делятся в зависимости от величины навески на макро- (более 100 мг), полумикро- (десятки мг), микро- (целые мг) и ультрамикрометоды (доли мг). Макрометоды утратили практич. значение, ультрамикрометоды, необходимые для химии природных соединений, биологич. химии и т. д., находятся в стадии развития. Микрометоды разработаны наиболее широко и рассматриваются ниже.

У. и в. о. основано на окислении углерода органических соединениями до CO_2 и водорода — до H_2O и измерении количества конечных продуктов. Общепринятая схема анализа: сжигание вещества в кислороде в присутствии окислителей и катализаторов или без них, поглощение мешающих элементов и соединений, вытеснение газообразных продуктов сжигания в поглощательные аппараты и определение веса CO_2 и H_2O .

Существуют два основных варианта У. и в. о. — методы наполненной трубки или пустой трубки, различающиеся по типам сжигания. Типы сжигания: а) испарение вещества в токе кислорода и вытеснение его паров в зону окисления, где и происходит сгорание основной массы навески, и б) предварительное термич. разложение вещества в атмосфере кислорода, в пределах специального контейнера — т. наз. «пиrolитическое сжигание», сопровождающееся окислением продуктов разложения только газообразным кислородом в накаливаемой зоне на выходе из контейнера (Коршун). Испарение вещества применяют преим. при небольших скоростях кислорода ($4\text{—}20$ мл/мин) и при наличии в трубке для сжигания окислителей и катализаторов, иногда также при смешивании навески с катализатором. Температура окислительного слоя сравнительно низка ($500\text{—}750^\circ$). Наиболее популярные окислители и катализаторы: а) «универсальное наполнение» Прегля, состоящее из окиси меди, хромата свинца, металлич. серебра и двуокиси свинца, б) продукт термич. разложения перманганата серебра (Кербль), в) закис-окись кобальта (Вечержа). Испарение навески применяют и в методе пустой трубки (Белчер, Инграм), в сочетании с большой скоростью кислорода (50 мл/мин) и высокой температурой окислительной зоны (900°). В этом случае количественное окисление возможно только при достаточном контакте паров вещества с кислородом в окислительной камере увеличенного размера, снабженной специальными перегородками, создающими турбулентное движение газа. Пиролитич. сжигание применяют, как правило, при сжигании в пустой трубке, при больших скоростях кислорода ($30\text{—}50$ мл/мин), при высокой температуре ($900\text{—}1000^\circ$) и использовании как окислителя газообразного кислорода (Коршун), оно применимо также и для анализа элементоорганических соединений (преим. распространено в СССР).

Газы сжигания освобождают от соединений, мешающих определению CO_2 и H_2O . Окислы азота поглощают в трубке для сжигания (двуокисью свинца) или вне ее (двуокисью марганца или силикагелем, пропитанным р-ром бихромата калия в конц. серной кислоте), что более целесообразно. Предложены и другие «внешние» поглотители. Хлор, бром и иод удерживают нагретым металлич. серебром (сетка, фольга, электролитич. или осажденные препараты серебра). Для поглощения фтора предложены окись магния (наиболее надежна), смеси окислов магния и алюминия

и др. Серу в виде окислов поглощают также серебром (450—700°). Ртуть задерживают в холодных зонах трубки металлич. серебром или золотом (в виде амальгам). Описаны различные приемы поглощения мешающих элементов. Помехи от присутствия металлов, дающих труднорастворимые карбонаты, устраняют, смешивая навеску с различными окислами (напр., вольфрама, ванадия), с дробленным кварцем и др.

Весовые методы одновременного определения углерода, водорода и других элементов в одной навеске (жс) разработаны на основе пиролитич. сжигания в пустой трубке (Коршун и сотр.). Для раздельного поглощения нек-рых мешающих соединений в трубку для сжигания помещают взвешиваемые контейнеры (пробирки, гильзы, лодочки). По весу несгорающего остатка определяют: а) в виде окисла — бор, алюминий, кремний, фосфор, титан, железо, германий, цирконий, олово, сурьму, вольфрам, таллий, свинец и др.; б) в виде металла — серебро, золото, палладий, платину, ртуть (последнюю — в виде амальгамы золота или серебра). По изменению веса металлич. серебра определяют летучие элементы и окислы, реагирующие с серебром с образованием солей: хлор, бром и иод — в виде галогенидов серебра, окислы серы — в виде сульфата серебра, окислы рения — в виде перената серебра и т. д. Возможно определение четырех или пяти элементов из одной навески, напр. углерода, водорода, серы и фосфора или углерода, водорода, ртути, хлора и железа и т. д. Разработан метод определения углерода, водорода и фтора в одной навеске, применимый к анализу твердых, жидких и газообразных веществ. Вещество сжигают в контейнере, наполненном окисью магния; углерод и водород определяют по весу CO_2 и H_2O , а фтор, задержавшийся в виде фторида магния, определяют после разложения последнего перегретым водяным паром. Выделяющийся при этом HF поглощают водой и определяют фторид-ион методами неорганического анализа.

Предложен ряд инструментальных методов измерения количества CO_2 и H_2O . Двухокись углерода определяют: а) по изменению электропроводности щелочного поглотительного р-ра; б) по теплопроводности газообразных продуктов сжигания; в) с помощью оптико-акустич. эффекта; г) по объему CO_2 ; д) по давлению CO_2 и т. д. Воду определяют: а) кулонометрически; б) по теплопроводности газообразных продуктов сжигания в виде воды или после превращения в ацетилен (над карбидом кальция) или водород (над восстановленным железом) и др. В выпущенных за последнее время полностью автоматизированных приборах для У. и в. о. сжигание идет в присутствии окислителя, в инертном газе, чистом или с примесью кислорода. По величине навесок автоматы находятся на границе между микро- и ультрамикроанализом. Автоматы предназначены для определения С, Н и N из одной навески или только С и Н. Границы применения (элементный состав анализируемых веществ и их физич. свойства) не уточнены. Данные о надежности приборов в эксплуатации еще не опубликованы. Иногда для определения углерода используют метод «малого сжигания» смесями концентрированных кислот и окислителей. Описаны методы определения C^{14} , а также дейтерия и трития (см. *Изотопов стабильных анализ и Радиометрический анализ*). Наблюдается тенденция к приложению чисто физич. принципов к У. и в. о. (анализ без разложения вещества), напр. отражение бета-частиц, величина к-рого является функцией атомного номера.

В ультрамикроанализе при У. и в. о. для измерения количества CO_2 и H_2O применяют невесовые методы (титриметрич., манометрич. и др.). Сжигание вещества

проводят в токе воздуха (в присутствии окиси меди), в запаянных трубках (с кислородом и медью) или «мокрым» сжиганием и т. д. Величина навесок от 700 мкг до 20 мкг.

Лит.: Прагль Ф., Количественный органический микроанализ, пер. с нем., М., 1934; Коршун М. О., Гельман Н. Э., Новые методы элементарного микроанализа, М., 1949; Терентьев А. П., Терентьева Е. А., Химич. наука и пром-сть, 1959, 4, № 2, 242; Коршун М. О., Шевелева Н. С., Гельман Н. Э., Ж. аналит. химии, 1960, 15, № 1, 99; Гельман Н. Э., Коршун М. О., Новожилова К. И., там же, 1960, 15, № 2, 222; № 3, 342; № 5, 628; Лускина Б. М., Сявцилло С. В., Терентьев А. П., ДАН СССР, 1961, 141, № 4, 889; Климова В. А., Антипова Т. А., Ж. аналит. химии, 1961, 16, № 4, 465; Macdonald, A. M. G., Industr. Chemist, 1963, 39, № 5, 265; Гельман Н. Э., Брюшкова И. И., Ж. аналит. химии, 1964, 19, № 3, 369; Гельман Н. Э., Шевелева Н. С., там же, 1965, 20, № 1, 107; Гельман Н. Э. [и др.], ДАН СССР, 1965, 161, № 6, 719; Francis H. J., Analyst, Chem., 1964, 36, № 7, 31A. Н. Э. Гельман.

УГЛЕРОДА ОКИСЬ (угарный газ) CO , мол. в. 28,0—газ без запаха и цвета, вес 1 л при 0° и 760 мм 1,25001 г. У. о. малорастворима в воде: 3,3 объема в 100 частях воды при 0°, 2,3 объема при 20°; лучше растворима в спирте: 20,4 объема в 100 частях спирта при 0,25°. У. о. сравнительно хорошо растворяется, особенно под давлением в р-рах CH_2Cl_2 , гидроокиси аммония, в соляной к-те. При обыкновенной темп-ре не сжигается, т. кип. —191,5°; при —205° затвердевает; $t_{\text{крт.}}$ —140,2°, $p_{\text{крт.}}$ 34,6 атм. Поверхностное натяжение жидкой У. о. 8,2 дин/см при —193°, плотность d_4^{-195} 0,814. Теплопроводность У. о.

0,000053 кал/см·град·сек при 0° и 760 мм, $\Delta H_{298}^\circ = -26,4157$ ккал/моль; горит синим пламенем, теплота сгорания 67,7 ккал/моль ($p = \text{const}$); диэлектрич. проницаемость 1,000696 (при 0° и 760 мм); пределы воспламеняемости в смеси с воздухом 12,5—74%.

Обычно приписываемое У. о. строение $\text{C}=\text{O}$. Прочность связи CO в У. о. намного превышает ожидаемую для двойной связи. На этом основании с учетом поразительной близости физич. свойств У. о. и азота предложено строение У. о. $\text{C}\equiv\text{O}$ или $^-\text{C}\equiv\text{O}^+$. Несмотря на очень незначительный дипольный момент ($1,2 \cdot 10^{-19}$) У. о., ее полярный характер резко выражен.

У. о. впервые описана Ж. Лассоном в 1776. У. о. в ничтожных количествах содержится в земной атмосфере, найдена в метеоритах, спектроскопически обнаружена в атмосфере Солнца и комет. Горные породы, в особенности каменный уголь, нередко включают незначительные количества CO . У. о. содержится в топочных газах, выхлопных газах автомобилей (2—10%), табачном дыме (0,5—1%). Атмосферный воздух в промышленных районах, на улицах с большим движением автотранспорта содержит до 10—15 частей CO на 1 млн. частей воздуха.

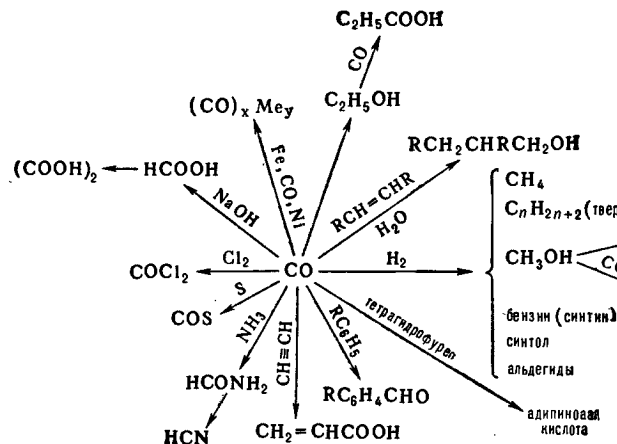
В произ-ве CO получают в большом масштабе газификацией твердых топлив; при этом образуются газы со значительным содержанием У. о.: генераторный газ (22—26% CO), водяной газ (~50% CO), светильный газ (~7% CO) и т. д. Водяной газ, образующийся при действии паров воды на раскаленный уголь по схеме: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ по составу непосредственно вполне пригоден для многих реакций, в к-рых участвует как CO , так и H_2 . В странах, располагающих природным газом с высоким содержанием метана, можно получить газ, содержащий CO и H_2 , реакцией метана с водяным паром в присутствии различных катализаторов: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ (см. *Конверсия газов*).

В лаборатории У. о. удобно получать прибавлением муравьиной к-ты к конц. H_2SO_4 , нагретой до 100°: $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$.

При низкой темп-ре У. о. химически достаточно инертна; при высоких темп-рах и в присутствии ка-

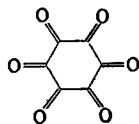
тализаторов легко вступает в различные реакции, в особенности в реакции присоединения. Применение У. о. в качестве газообразного топлива основано на ее сгорании в CO_2 с выделением 67,7 ккал/моль тепла. В присутствии смеси окислов Mn и Cu (см. *Гопкалит*) У. о. окисляется в CO_2 и при комнатной темп-ре, что используется в противогасах, предназначенных для защиты от CO.

У. о. служит исходным соединением для получения самых различных продуктов (см. схему). У. о. обла-



дает восстановительными свойствами, что используют при выделении свободных металлов (Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Mo, Ni, Ag, Sn) из окислов при нагревании в атмосфере CO при 300—1500°. В частности, в процессе Монда из руд, содержащих окислы Ni, Cu, Co, Fe, при 300° восстанавливается только NiO. При реакции У. о. с нек-рыми металлами образуются карбонилы металлов, из к-рых наибольшее значение имеют $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (образуется при 100—200° и 50—200 атм) и $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (получается при 50—100° без давления, разлагается при 180—200°). Карбонилы применяют для получения чистых металлов и чистой У. о. как катализаторы при реакциях карбонилирования и др.

При облучении или в присутствии активного угля У. о. легко присоединяет хлор с образованием *фосгена*. Аналогичным образом CO присоединяет серу с образованием COS. При действии CO и газообразного HCl на ароматич. углеводороды в присутствии AlCl_3 получают ароматич. альдегиды, напр. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$ (см. *Гаттермана—Коха реакция*). При взаимодействии У. о. с аммиаком над катализатором при высокой темп-ре образуется формамид HCONH_2 , дегидратация к-рого ведет к синильной к-те. Взаимодействием У. о. с NaOH (120—130°) получают HCOONa , что является основным промышленным синтезом муравьиной к-ты, от к-рой можно легко перейти и к щавелевой к-те. При реакции CO с K (80°) образуется K-соль гексаоксобензола (COK); гекса-



оксибензол легко окисляется в трихлорид, представляющий собой как бы гексамер У. о.

У. о. является одним из исходных соединений, лежащих в основе современной пром-сти органич. синтеза. Еще в 20 гг. 20 в. было организовано крупное произ-во синтетич. метанола (см. *Метиловый спирт*) из У. о. и H_2 реакцией водяного газа, обогащенного H_2 над ZnO, активированной Cu и Al_2O_3 при 200—400° и 200—1000 атм. Этот метод произ-ва метанола получил большое развитие и вытеснил все др. способы получения CH_3OH .

В странах, лишенных собственной нефти (Германия,

Япония, Англия и др.), широко изучались методы получения из У. о. моторного топлива из других источников (см. *Синтетическое жидкое топливо*). Ф. Фишер и Г. Тропп в 1926 показали, что из CO и H_2 в присутствии металлов VIII группы при 200—400° и 1—10 атм можно получить смесь парафинов с примесью олефинов, к-рая может применяться взамен бензина («синтин»). Произ-во синтина достигало во время второй мировой войны масштаба миллионов тонн.

При применении Fe-катализаторов, активированных щелочами, в условиях, близких к синтезу метанола, из CO и H_2 образуется т. наз. синтол, содержащий примерно 10% кислот, 30% спиртов и низших кетонов, 50% перегоняющихся с паром высших кетонов, спиртов и углеводородов.

При изучении реакции У. о. с ненасыщенными органич. соединениями были получены важные практич. и теоретич. результаты (см. *Реппе реакции*). При этом происходит введение карбонильной группы (карбонилирование). Так, при взаимодействии У. о. с ацетиленом в воде под давлением в присутствии $\text{Ni}(\text{CO})_4$ образуется акриловая к-та (100°, 10 атм): $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2\text{COOH}$.

При аналогичной реакции в спиртах непосредственно образуются эфиры акриловой кислоты.

Из CO, H_2 и олефинов при 150 атм и 150—200° над Th-CO-Mg -катализатором образуется смесь альдегидов и кетонов (см. *Оксосинтез*). Эта реакция, к-рая может быть названа гидроформилированием, приобрела практич. значение для получения индивидуальных альдегидов и их восстановления в спирты. Т. обр. производятся пропиловый спирт, первичный амиловый спирт (смесь изомеров), изогексильный спирт (смесь изомеров) и др.

При действии У. о. на метанол под высоким давлением образуется уксусная к-та: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$; при действии на этанол — пропионовая. С простыми эфирами CO и Ni-катализаторе в присутствии J_2 образует к-ты или сложные эфиры. Так, из $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ получен $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$. Карбонилирование эпокси соединений ведет к ненасыщенным к-там. Так, из окиси этилена и CO (120—150°, 70—700 атм) получена с хорошим выходом акриловая к-та. Из тетрагидрофурана и CO (240—270°, 200 атм) получена адипиновая к-та с выходом 75—80%. Возможно также карбонилирование алкил- или арилгалогенидов, аминов, металлоорганич. соединений.

У. о. ядовита. Отравление У. о. в жилых помещениях («утар») объясняется образованием CO в результате неполного сгорания топлива. Отравление CO связано с ее способностью вытеснять кислород из оксигемоглобина с образованием карбоксигемоглобина, что ведет к нарушению обмена O_2 в организме, кислородному голоданию тканей, в особенности клеток центральной нервной системы. Степень отравления зависит от длительности воздействия У. о. и ее концентрации. В производственных помещениях допускается концентрация У. о. не выше 0,03 мг/л; в течение непродолжительного времени (15—20 мин) допустима концентрация до 0,2 мг/л. При острых отравлениях CO до оказания квалифицированной врачебной помощи рекомендуется чистый воздух, вдыхание кислорода, крепкий сладкий чай, сердечные средства.

Качественное определение У. о. основано на сильной восстановительной способности CO. Исследуемый газ встряхивают с р-ром Cu_2Cl_2 в аммиаке и затем с р-ром PdCl_2 . При наличии У. о. образуется черный осадок металлич. Pd. Возможно применение и индикаторной бумажки, пропитанной PdCl_2 . Рекомендован специальный реактив для обнаружения CO, т. наз.

гуламит, представляющий собой пемазу, пропи-танную р-ром J_2O_5 в дымящей H_2SO_4 ; при наличии У. о. реактив меняет окраску. Количественное определение У. о. основано на ее сжигании в смеси с O_2 и в установлении количества образовавшейся воды или в непосредственном связывании СО в аппарате типа Орсра р-ром хлористой меди в аммиаке или в со-ляной к-те.

Лит.: Долгов Б. Н., Методы химического использова-ния окислов углерода, [Л.], 1936; е го же, Катализ в органи-ческой химии, 2 изд., Л., 1959; Ш м и д т Ю., Окись углерода, ее значение и применение в технической химии, пер. с нем., М.—Л., 1936; А л и е в Я. Ю., Карбонилирование органиче-ских соединений, Ташкент, 1964; K i r k, V. 3, N. Y., 1949, p. 179; то же, Second supplement volume, N. Y., 1960, p. 548, 803; Химически вредные вещества в промышленности, ч. 2, Л.—М., 1951; Руденко Ю. П., Введение в технологию основных продуктов органического синтеза жирного ряда, М.—Л., 1940.

Я. Комиссаров.

УГЛЕРОДА ОПРЕДЕЛЕНИЕ в чугунах, ста-лях и сплавах. Названные материалы содержат от 1·10⁻⁵ до нескольких процентов углерода. Углерод в чугунах, сталях и сплавах находится в 4 формах: 1) в виде свободного углерода (графит) и углерода отжига (аморфный углерод); 2) в виде карбидов (преобладаю-щая форма), напр. Fe_3C , Mn_3C , Cr_3C_2 , Cr_5C_2 , Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$, WC , W_2C , W_3C , $3Cr_3C$, MoC , VC , V_4C_3 , NbC , TiC и др.; 3) в виде твердого р-ра углерода в α - и β -железе (углерод закала); 4) в газообразной форме в виде СО и CO_2 или, возможно, углеводородов, напр. CH_4 . Для определения общего содержания углерода применяют химич. или физич. методы. Все химич. методы определения углерода основаны на сжигании навески анализируемого металла в атмо-сфере кислорода в электрич. трубчатой печи при 1250—1400°. При этом углерод окисляется в CO_2 , к-рую поглощают соответствующим поглотителем. Для понижения темп-ры плавления анализируемого материала и ускорения окисления углерода к навеске перед ее сжиганием добавляют т. наз. «плавни» — чаще всего чистые железо, медь, олово, свинец и др. металлы или их окислы, а также $PbCrO_4$, в к-рых содержание углерода не более 0,0005—0,002% и заре-нее известно (см. ниже). При сжигании сложнотлеги-рованных сталей соблюдается неполное выгорание углерода, даже в присутствии плавней. В связи с этим рекомендованы методы, основанные на сжигании навески металла в печах с электроиндукционным на-гревом при 1800—1900°. При этом происходит полное, быстрое количественное выгорание углерода без применения плавней.

В зависимости от общего содержания углерода в анализируемом сплаве и от требуемой точности и скорости анализа применяют различные методы опре-деления CO_2 . Весовой метод заключается в поглоще-нии CO_2 аскаритом или кусочками сухой щелочи, помещенными в поглотительные сосуды, по привесу к-рых определяют содержание углерода. Метод при-меняют преим. для арбитражных анализов при содер-жании углерода от 0,01% и выше; продолжитель-ность определения 45—90 мин. Абсорбционно-газо-метрич. метод состоит в том, что измеряют объем смеси CO_2 и O_2 . Смесь CO_2+O_2 вытесняют из бюретки во-дой, подкисленной серной к-той, находящейся в уравни-тельной склянке, в поглотительный сосуд с р-ром едко-го натра (кали), в к-ром и происходит количественное поглощение CO_2 . Деления газовой бюретки показы-вают непосредственно содержание углерода в процен-тах при стандартной навеске пробы, равной 1 г. Метод по точности является маркировочным, а по продолжи-тельности — ускоренным (4—6 мин.); этим методом мож-но определять от 0,00X% до X,0% углерода в пробе.

При определении сотых и тысячных долей процента углерода в чистых металлах применяют потенциомет-рич., кондуктометрич. и кулонометрич. методы. В по-

тенциометрич. методе CO_2 поглощают р-ром $BaCl_2$ и $Ba(OH)_2$ (рН 8—9). Потенциал системы измеряют с помощью платинового и каломельного электродов. Кондуктометрич. метод основан на поглощении CO_2 титрованным р-ром $Ba(OH)_2$ и на измерении электро-проводности раствора $Ba(OH)_2$, изменяющейся в процессе поглощения CO_2 . Кулонометрич. метод за-ключается в измерении количества электричества, пошедшего на электролитич. генерирование реактива, вступающего во вторичную реакцию с CO_2 ; чувстви-тельность метода 0,001—0,002% (абс.); продол-жительность анализа 3—5 мин.; недостатком метода является сложная электрич. схема прибора.

Все перечисленные методы позволяют определять общее содержание углерода независимо от формы, в к-рой он находился в сплаве. Эти методы применяют также для определения свободного углерода, предва-рительно отделенного от связанного углерода. Графит и углерод отжига химически неразличимы и опре-деляются совместно; при растворении образца в азотной к-те (1 : 1 ; 2 : 3) графит и углерод отжига не раство-ряются и оказываются совместно в нерастворенном остатке, в к-ром они могут быть определены. Для установления содержания связанного углерода в про-стых углеродистых сталях и титане применяют коло-риметрич. метод. При растворении простых углероди-стых сталей в разб. азотной к-те при нагревании угле-род, связанный в виде карбида железа Fe_3C , легко разлагается и выделяется, образуя коллоидный р-р, окрашенный в бурый цвет из-за образования соедине-ния сложного состава бурого цвета. Интенсивность окраски пропорциональна содержанию карбидного, а следовательно, и общего содержания углерода.

Связанный (карбидный) углерод во многих случаях легко переходит в р-р или образует газообразные со-единения при действии к-т. Зная общее содержание и содержание свободного углерода, по разности нахо-дят количество связанного и углерода закала.

Определение общего содержания углерода в сталях в большинстве случаев дает количество связанного (карбидного) углерода и углерода в твердом р-ре, т. к. лишь немногие стали содержат свободный угле-род.

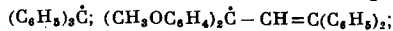
Кроме перечисленных методов, применяют также не связанные с разрушением образца физич. методы: термоэлектрич., спектральный, магнито-электриче-ский.

Лит.: Дымов А. М., Технический анализ руд и метал-лов, 5 изд., М., 1949; е го же, Технический анализ руд, шлаков и металлов, вып. 4, М., 1964; Яковлев П. Я., Яковлева Е. Ф., Технический анализ в металлургии. Справочное руководство для лаборантов, М., 1963.

П. Я. Яковлев, А. И. Оржиховская.

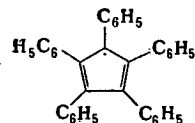
УГЛЕРОДА ТРЕХВАЛЕНТНОГО СОЕДИНЕНИЯ.

Первое соединение с формально трехвалентным углеродом — трифенилметил открыл М. Гомберг (1900). Вскоре выяснилось, что $(C_6H_5)_3C$, как и его аналоги, следует трактовать как радикалы свободные. Термин «У. т. с.» утратил значение; в известной мере он еще сохранился применительно к особо устойчивым свободным радикалам. Повышенная устойчивость при-суща свободным радикалам с арильными группами и не свойственна алкильным радикалам. Обусловлена эта устойчивость сопряжением неспаренного электрона с π -электронами ароматич. ядер (I, II, III и др.):



I

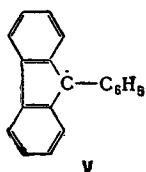
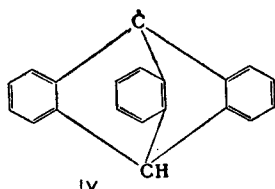
II



III

Для (I), напр., плотность одиноч-ного электрона у центрального ато-ма углерода составляет 30%, ост-альная плотность распределена между девятью орто- и пара-поло-жениями трех бензольных ядер. Необходимым усло-вием сопряжения неспаренного электрона с системой

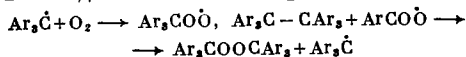
π-связей ароматич. колец является плоскостное строение радикала. Радикалы, не имеющие плоскостного строения, нестабильны (напр., IV, V).



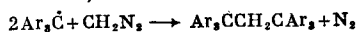
Копланарность стабильных свободных радикалов подтверждается отсутствием у них оптич. активности. Образование У. т. с. облегчается тем, что энергия диссоциации, напр. гексафенилэтана на 2 трифенилметильных радикала, составляет всего 11—13 ккал, а энергия разрыва С—С-связи в алифатич. соединениях 85 ккал. На устойчивость свободных радикалов существенно влияют стерич. факторы. Так, достаточно присутствия одной третичной бутильной группы в орто-положении одного из ядер (I), чтобы полностью подавить его склонность к ассоциации. По химич. поведению стабильные радикалы принципиально аналогичны нестабильным (алкильным), но отличаются от них пониженной реакционной способностью.

К типичным реакциям относятся:

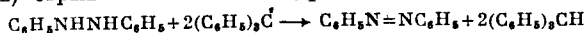
а) взаимодействие с кислородом:



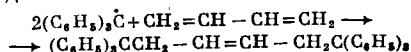
(метод открытия и количественного определения);
б) с диазометаном;



в) отрыв атомов Н от гидразинов:



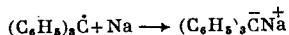
г) присоединение к хинонам и диенам в положении 1,4:



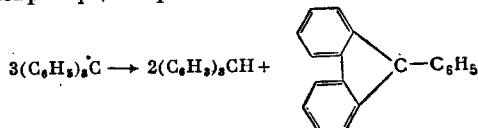
д) восстановление ионов Hg, Ag, Au, Pt:



е) окисление Na или его амальгамы:



ж) диспропорционирование:



К У. т. с. относятся также открытые В. Шленком в 1911 металакетила.

Лит. см. при ст. Радикалы свободные. И. С. Ахрем.

УГЛИ БУРЫЕ — твердые горючие ископаемые, относящиеся к группе углеродсодержащих осадочных горных пород гумусовой природы; представляют собой смеси в разной мере превращенных остатков высших наземных растений, водорослей и организмов планктона; содержат примеси минеральных веществ. Зольность У. б. часто достигает 30% (и более), содержание влаги 20%. От торфов, из к-рых они произошли, У. б. по внешнему виду отличаются большей однородностью и отсутствием неразложившихся остатков растений.

В большинстве месторождений У. б. залегают на небольшой глубине — от 10 до 120—150 м, преим. в виде линз или пластов большой мощности, дости-

гающих нескольких десятков метров, что позволяет вести добычу У. б. открытым способом.

По наружному виду и степени превращения исходных органич. веществ различают следующие виды У. б.: а) землястые; б) плотные (блестящие, матовые и полосчатые типы); в) лигниты. Землястые У. б. мягки, куски их легко растираются рукой; плотные — механически прочнее землястых, сходны с каменными углями; лигниты — обуглероженные образования, по внешнему виду напоминающие куски стволов деревьев; относительно мало распространены в природе. В США лигнитами называют все виды плотных У. б. О происхождении У. б. см. Угли каменные.

По элементарному составу У. б. характеризуются в среднем след. данными (в %):

	C ^r	H ^r	O ^r	N ^r	Теплота сгорания, ккал/кг
Землястые	65,0	6,0	28,0	1,0	6100—7070
Плотные матовые . .	70,0	5,5	23,5	1,0	
Плотные блестящие	75,0	5,5	18,5	1,0	

Индекс «г» означает отнесение показателей к горючей массе угля.

При обработке У. б. водными р-рами щелочей из органич. массы У. б. извлекают гуминовые кислоты, относящиеся к классу высокомолекулярных ароматич. оксикарбоновых кислот. Экстракцией У. б. бензолом, смесью бензола с этиловым спиртом (1 : 1) или дихлорэтаном при темп-ре кипения растворителей из У. б. извлекают различные количества органич. веществ нейтрального характера — битумов (см. Битумы твердого топлива), богатых восками и смолами. Выход битумов от 3—5% до 20—25% от органич. массы угля. Выделенные из буроугольных битумов воски, очищенные от смол и других примесей, наз. горным воском (монтанвоск) и являются важным продуктом химич. переработки У. б.

Для У. б. характерен высокий выход летучих веществ (V^r), достигающий 45—55% (и более) в пересчете на горючую массу. При нагревании до 550—600° без доступа воздуха (см. Полужокование) образуются неспекшийся обуглероженный твердый остаток (полужокок), летучие парообразные и газообразные продукты и до 15% (от веса угля) первичной смолы (см. Деготь первичный); при полужоковании У. б. получается 100—120 м³/т угля первичного газа, содержащего 25—30% CH₄, 15—20% H₂ и 15—20% CO₂. Малая интенсивность полужокования, а также низкое качество образующихся при этом летучих продуктов затрудняют развитие этого метода технологич. переработки У. б. В отдельных случаях У. б. используют для газификации твердых топлив с получением первичной смолы и высококалорийного промышленного газа.

Наиболее распространенным является применение У. б. как энергетич. топлива, сжигаемого в сыром виде в топках котельных на электростанциях, в районах залегания У. б. Разрабатываются методы размещения энергетич. использования У. б. с их химич. переработкой (энергохимические методы). Значительное количество У. б. брикетуруется и в виде брикетов используется для коммунально-бытовых нужд.

В СССР промышленное значение имеют буроугольные бассейны: Канско-Ачинский (Красноярский край), Подмосковный, Украинский, Челябинский. Общие геологические запасы У. б. в СССР составляют около 3·10¹² т; добыча в 1964 составила (млн. т): СССР 136,0; ГДР 257; ФРГ 144; США 2,5; общая мировая добыча 747,5.

Лит.: Аронов С. Г., Нестеренко Л. Л., Химия твердых горючих ископаемых, Харьков, 1960; Тыжнов А. В.,

Ископаемые угли, М., 1954; Стадников Г. Л., Химия угля, М.—Л., 1932; Общая химическая технология топлива, под ред. С. В. Кафтанова, 2 изд., М.—Л., 1947; Химическая переработка бурых углей СССР. Сб. статей, М., 1938; Промышленно-генетическая классификация углей СССР, М., 1964.

С. Г. Аронов.

УГЛИ ИСКОПАЕМЫЕ — см. *Ископаемое твердое топливо*.

УГЛИ КАМЕННЫЕ — твердые горючие ископаемые черного или черно-серого цвета, относящиеся к горным породам биогенного (растительного) происхождения. У. к. залегают среди других пород пластами мощностью обычно 1—2 м (в отдельных случаях до 10 м и более). По запасам заключенной в них тепловой энергии У. к. (вместе с близкими к ним антрацитами) занимают основное место среди горючих ископаемых (табл. 1).

Таблица 1

	У. к. (и антрациты)	Угли бурые	Торф	Нефть	Природный газ
	% тепловой энергии				
СССР	60,5	35,3	3,4	0,7	0,1
США	73,7	23,8	0,5	1,0	1,0
На земном шаре . .	98,2		1,0	0,5	0,3

Общие мировые геологич. запасы ископаемых углей (У. к. и бурые) составляют $16 \cdot 10^{12}$ т, в том числе в СССР $8,67 \cdot 10^{12}$ т.

У. к. являются одним из членов генетич. ряда твердых горючих ископаемых гумусового происхождения: торфа → бурые угли → каменные угли → антрациты (см. *Ископаемое твердое топливо*, *Торф* и *Гуминовые кислоты*). Материнскими веществами этого ряда природных веществ (гумитов) были существовавшие в соответствующих геологич. эпохах преим. вышние наземные растения, а также водоросли и организмы планктона. Под влиянием различных внешних факторов в процессе углеобразования все составные части растений — лигнин, целлюлоза и др. углеводы, липоиды (жиры, воски, смолы) и белковые вещества, а также привнесенные извне и имеющиеся в исходных растениях разные неорганич. вещества — претерпевали сложные превращения, а образующиеся продукты взаимодействовали между собой.

Важнейшим первичным этапом углеобразования были процессы оторфенения, в к-рых главную роль играли различные микроорганизмы. Окислительно-восстановительные реакции в этих процессах, приведшие к образованию залежей торфа, протекали при обильной влажности в условиях частичного, а затем полного прекращения доступа к растительным остаткам кислорода воздуха. Для этой стадии характерно образование и накопление гуминовых к-т в торфе. В дальнейшем под влиянием внешних условий в процессах превращений гумусовых материалов торфов преобладали восстановит. реакции, к-рые обуславливали образование *углей бурых*, отличавшихся более низким, чем в торфах, содержанием гуминовых к-т; стадия превращения торфов в бурые угли наз. д и а г е н е з м. Последующие химич. превращения органич. материалов У. б. и переход в У. к. (и антрациты), т. е. м е т а м о р ф и з м их, характеризовались развитием реакций дегидратации и декарбоксилирования, в результате к-рых из гумусовых материалов получались нейтральные гуминовые вещества. Именно эти процессы обусловили образование широкой гаммы более или менее метаморфизованных У. к., а также конечных членов ряда гумитов — антрацитов и, в определенных условиях, графита.

У. к. внешне неоднородны; в них удалось выделить 4 основных петрографич. типа макроингредиентов различных по блеску, наружному виду и составу: блестящий (в и т р е н), полублестящий (к л а р е н), матовый (д ю р е н) и волокнистый (ф ю з е н). Петрографически различные составляющие У. к. чаще всего располагаются в них слоями, придавая неоднородным У. к. полосчатую структуру. Различные соотношения петрографич. ингредиентов, составляющих органич. массу У. к., вместе с глубиной их метаморфизма обусловили все многообразие встречающихся в природе каменных углей, а также различие их состава и свойств. Кроме органич. (горючей) части, являющейся основной составной частью У. к., в их состав входят влага (W), а также минеральные вещества, образующие при сжигании углей золу (A). Органич. масса угля состоит в основном из углерода

(C), водорода (H), кислорода (O) и в небольшом количестве азота (N). Особое значение для У. к. имеет сера (S), входящая в состав как органич. массы угля ($S_{орг.}$), так и минеральной — в виде пиритной ($S_{пир.}$) и сульфатной ($S_{сульф.}$) — серы. Важным показателем для оценки свойств У. к. является степень термич. неустойчивости их органич. массы, оцениваемая выходом летучих веществ (V), образующихся при нагревании угля в тигле до 850° без доступа воздуха. По характеристике остающегося в тигле коксового остатка судят, в первом приближении, о способности угля спекаться. В табл. 2 приведена торговая маркировка (классификация) донецких углей, предложенная в 1929 К. Рамзиным, по выходу летучих веществ и характеристике тигельного коксового остатка.

В табл. 3 приведены характерные показатели выхода летучих веществ из донецких каменных углей различных марок, а также их элементарный состав и теплоты сгорания.

Таблица 2

Марка угля и ее обозначение	Выход летучих веществ из углей (V^*)*, %	Характеристика тигельного коксового остатка
Длиннопламенный, Д . . .	42	Неспекшийся или слипшийся
Газовый, Г	35—44	Спекшийся, сплавленный, иногда вспученный (рыхлый)
Паровичный жирный (или жирный), ПЖ (или Ж) . .	26—35	Спекшийся, сплавленный, плотный или умеренно плотный
Коксовый, К	18—26	То же
Паровичный спекающийся (или отощенный спекающийся), ПС (или ОС) . . .	12—18	Спекшийся или сплавленный от плотного до умеренно плотного
Тощий, Т	17	Неспекшийся или слипшийся
Антрацит, А	9	Неспекшийся

* Индекс «Г» означает отнесение выхода летучих к горючей массе угля; сухому топливу соответствует индекс «С», рабочему — «Р», лабораторному — «Л».

Таблица 3

Марка У. к. (типа донецких)	Выход летучих веществ (V^*)*, %	Элементарный состав У. к. (в % на горючую массу)				Теплота сгорания ($Q_{б.}$), ккал/кг
		C ^Г	H ^Г	O ^Г + S ^Г _{орг.}	N ^Г	
Д	43,0	80,0	5,5	12,7	1,8	7950
Г	38,0	84,0	5,0	9,3	1,7	8200
Ж	33,0	87,0	5,0	6,3	1,5	8450
К	24,0	88,0	4,8	6,0	1,5	8600
ОС	14,0	89,0	4,5	5,0	1,5	8600
Т	12,0	91,0	4,0	4,0	1,0	8500
А	7,0	93,0	3,0	3,0	1,0	8200

Предложено большое число различных показателей для классификации У. к. По технологич. свойствам в СССР У. к. классифицируются гл. обр. как сырье для коксования в соответствии со стандартами, принятыми для отдельных бассейнов (Донбасса, Кузбасса и др.). Имеется принятый в Женеве в 1954 проект Международной классификации, построенный по показателю выхода летучих веществ и теплоты сгорания угля, а также спекаемости и коксуемости.

Содержание гигроскопич. влаги в углях снижается с ростом их метаморфизма от 7—9% в длиннопламенных до 0,2—0,4% в тощих; в нек-рых антрацитах она достигает 3—4%. Зольность углей, как правило, не зависит от степени их метаморфизма; генетически связанные с углем минеральные вещества обуславливают

лишь небольшую внутреннюю зольность (1—3%), внешняя же зольность (минеральные вещества, внесенные в уголь со стороны) может колебаться в широких пределах (от 5 до 30% и более). Если зольность составляет 40% и выше, то такие угли наз. горючими или углистыми сланцами. Для повышения качества У. к. содержащиеся в них механич. примеси минеральных веществ могут быть отделены методами обогащения (см. *Обогащение полезных ископаемых*). Главными составляющими золы У. к. являются окислы Si, Fe и Al; кроме того, в ней встречаются нек-рые редкие элементы (Ge, V, W, Ti и др.) и драгоценные металлы (Au, Ag).

Характерные физич. свойства У. к. различных марок и содержание углерода в органич. массе этих углей приведены в табл. 4.

Таблица 4

Марки У. к.	Содержание углерода (C _{24-100°}), %	Истинная плотность органич. массы, г/см ³	Механич. прочность, кг/см ²	Уд. теплоемкость (C _{24-100°}), ккал/г·град	Коэфф. преломления света
Д	80,0	1,28	—	0,312	1,82
Г	84,0	1,28	43—47	0,302	1,85
Ж	87,0	1,25	17	0,290	1,90
К	88,0	1,25	17	0,290	1,93
ОС	89,0	1,28	17	0,267	1,97
Т	91,0	1,31	—	0,265	2,00
А	93,0	1,53	250—300	0,260	2,04

Теплопроводность (λ , ккал/м·час·град) нек-рых У. к.: марок Г и Ж 0,106, марок ОС и Т 0,107.

Молекулярную структуру веществ, составляющих органич. массу У. к., нельзя считать в достаточной мере выясненной; решение этой задачи затрудняется физич. неоднородностью У. к. — различием их петрографич. состава и практич. невозможностью разделения их на индивидуальные вещества и соединения. В последнее время для выяснения структуры органич. веществ, входящих в состав У. к., наряду с химич. методами применяют и физические (все виды спектрального анализа, ЭПР, ЯМР, определенные тепловых, диэлектрич. и др. свойств).

У. к. широко используются как топливо, а также применяются для переработки различными методами химич. технологии. Неспекающиеся угли (марок Д, Т и антрациты) применяют в основном как топливо на электростанциях и в промышленных предприятиях. Спекающиеся угли (марок Ж, К, ОС и частично Г) подвергают переработке методом коксования; при этом наряду с коксом получают газ коксовый, каменноугольную смолу, сырой бензол и др. химич. продукты (см. *Коксохимическое производство*).

Кроме коксования, являющегося главным методом химич. переработки У. к., последние применяют для получения топливных технологич. газов и газов синтеза методом газификации (см. *Газификация твердых топлив*), для получения полукочка и смолы первичной методом полукочкования. Ведутся интенсивные поиски новых эффективных методов химико-технологич. переработки У. к., из к-рых основными являются: получение бензолкарбонных к-т методом регулируемого окисления угля кислородом в щелочной среде, получение фенолов и ароматич. углеводородов методом направленной гидрогенизации угля, термопластификация нек-рых углей с произ-вом связующих материалов для пром-сти пластмасс.

Основными кам.-уг. бассейнами в СССР с наиболее развитой добычей углей являются Донецкий, Кузнецкий, Карагандинский, Кизеловский и Печорский; крупные месторождения У. к. имеются на Украине,

в Закавказье и в других районах СССР. В СССР в 1965 было добыто 578 млн. т У. к.; мировая добыча в 1964 составила 2260 млн. т, в том числе в зарубежных странах с наиболее развитой добычей: США—445,0; Англия—196,7; ФРГ—142,2; Польша—117,2.

Лит.: Аронов С. Г., Нестеренко Л. Л., Химия твердых горючих ископаемых, Харьков, 1960; Гофман М. В., Прикладная химия твердого топлива, М., 1963; Горное дело. Энциклопедический справочник, т. 2, М., 1957; Справочник коксохимика, т. 1, М., 1964; Общая химическая технология топлива, под ред. С. В. Кафанова, 2 изд., М.—Л., 1947; Химия твердого топлива, пер. с англ., под ред. Н. М. Караваева, сб. 1—2, М., 1951; K r e v e l e n D. W. V a n, S h u e r J., Coal science, N. Y., 1957.

С. Г. Аронов.

УГОЛЬ АКТИВНЫЙ — см. *Активный уголь*.

УГОЛЬ ДРЕВЕСНЫЙ — твердый пористый высокоуглеродистый продукт, получаемый из древесины нагреванием без доступа воздуха (или при незначительном доступе его) в ретортах, печах или в кучах. У. д. обладает большой пористостью, что обуславливает его высокую сорбционную способность; уд. поверхность 1 г угля составляет 160—400 м², отношение объема пор к объему куска березового угля 72%, елового — 80%. Плотность березового угля 0,38, соснового 0,29, елового 0,26; истинная плотность У. д. 1,3—1,5. Вес 1 насыпного м³ абсолютно сухого угля: елового 110—120 кг, соснового 130—140 кг, березового 175—185 кг, букового ок. 195 кг. Теплоемкость У. д. зависит от его влажности и темп-ры; средняя уд. теплоемкость абсолютно сухого У. д. 0,2 ккал/кг. Теплотворная способность У. д., выжженного при 380—500°, 7500—8170 ккал/кг. Влажность угля при выгрузке из реторт и печей равна 2—4%; при его хранении в закрытом складе влажность повышается до 7—15%. Зольность У. д. должна быть не более 3%, содержание летучих не более 20%; вес 1 л угля марки ТЛ (см. ниже) не менее 210 г. В У. д. различают нелетучий и летучий углерод; последний м. б. удален при прокаливании в виде СО, СО₂, СН₄ и др. углеводородов.

Элементарный состав У. д. зависит гл. обр. от темп-ры обугливания: чем она выше, тем больше в У. д. углерода и меньше водорода, кислорода и азота; напр. в У. д., полученном при 450°, содержится (в беззольной и сухой массе): 84,9% С, 3,1% Н и 12% (О + N). Содержание фосфора в У. д., полученном из неокоренной древесины, составляет: 0,016% в сосновом, 0,017% в еловом, 0,037% в березовом. У. д. способен при обычной темп-ре присоединять кислород, чем и объясняется его склонность к самовозгоранию.

У. д., получаемый в ретортах и механизированных печах, выпускают 2 марок: ТЛ (из древесины твердых лиственных пород) и СЛ (из древесины смешанных лиственных пород); он должен отвечать требованиям ГОСТ 7657—55. У. д. подразделяют на мелкий (для СЛ не менее 6 мм, ТЛ — 12 мм) и крупный (не менее 25 мм).

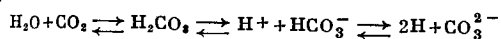
У. д. широко применяют в народном хозяйстве; основные области применения черная (доменная произ-во) и особенно цветная (получение кремния, в произ-ве алюминия, рафинирование меди и др.) металлургия, произ-во CS₂, активного угля, карбюратора, электроугольных изделий и др. Выход У. д. 30—40% от веса сухой древесины. См. также *Сухая перегонка древесины*.

Лит.: К о р о б к и н В. А., Угложжение. (Теория и практика), Свердловск — М., 1948; К о з л о в В. Н., Древесный уголь, его свойства и области применения, Тр. Ин-та лесохозяйственных проблем, (Рига), 1958, 16; К о р я к и н В. И., Термическое разложение древесины, М., 1962.

В. П. Сумароков.

УГОЛЬНАЯ КИСЛОТА H₂CO₃ — слабая кислота, образующаяся при растворении в воде двуокиси углерода СО₂. Обычная У. к. является метаугольной

$O=C\begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$; ортоугольная $C(OH)_4$ в свободном виде не существует; известны ее эфиры — ортоккарбонаты $C(OR)_4$. В водном р-ре CO_2 частично находится в форме У. к., к-рая, в свою очередь, частично диссоциирует:



H_2CO_3 — двухосновная к-та, $K_1 = [H^+][HCO_3^-]/[CO_2 + H_2CO_3] = 4,01 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = [H^+][CO_3^{2-}]/[HCO_3^-] = 5,2 \cdot 10^{-11}$ при 18° . K_1 относится к равновесию ионов со всем количеством CO_2 , находящейся в р-ре, включая и то количество, к-рое содержится в форме недиссоциированной У. к. K_1 , т. наз. кажущаяся константа диссоциации; действительная константа диссоциации $K_w = [H^+][HCO_3^-]/[H_2CO_3] = 5 \cdot 10^{-4}$, т.е. больше, чем константа диссоциации муравьиной к-ты и значительно больше — уксусной. Кажущаяся степень диссоциации H_2CO_3 в 0,1 н. водном р-ре составляет 0,12%. Содержание У. к. в р-ре в диссоциированном и недиссоциированном виде составляет менее 1% общего количества. При действии эфирного р-ра хлористого водорода на суспензию бикарбоната натрия в эфире при -30° выделена свободная У. к., устойчивая при этой темп-ре; при -78° выделен эфират У. к. $H_2CO_3 \cdot (C_2H_5)_2O$. У. к. может реагировать с одним или двумя эквивалентами сильного основания, образуя первичные или кислые карбонаты (гидрокарбонаты) и вторичные или нейтральные (нормальные) карбонаты.

Лит.: Рем и Г., Курс неорганической химии, пер. с нем., т. 1, М., 1963; Galipos A. G., Carotti A. A., J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, 752. Р. Н. Стерлин.

УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ ПРОИЗВОДНЫЕ — продукты замещения атомов водорода или гидроксильных групп угольной к-ты $O=C\begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$ различными атомами или группами атомов. Соли угольной к-ты, см. Карбонаты; ее наиболее важным галогенангидридом является фосген.

Галогенангидриды угольной кислоты

Формула	Т. пл., °C	Т. кип., °C	d_4^{20}
COF_2	-114	-83	—
$COSCl_2$	-118	+8,2	1,4203°
$COSBr_2$	—	25,2	1,820
$COBr_2$	<-80	64-65	2,450

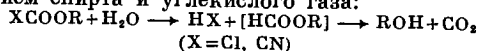
COJ_2 — неустойчив и разлагается на CO и J_2 .

Галоген- и цианугольные к-ты $O=C\begin{smallmatrix} Cl(CN) \\ OH \end{smallmatrix}$ в свободном состоянии не известны; устойчивы их эфиры. Наибольшее значение имеют хлоругольные $ClCOOR$ (хлоркарбонаты) и цианугольные эфиры $CNCOOR$. Хлоркарбонаты — бесцветные, с резким раздражающим запахом тяжелые жидкости; цианугольные эфиры — бесцветные жидкости со слабым эфирным и горькоминдальным запахом.

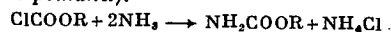
Хлор- и цианугольные эфиры

Кон-станты	R_1	$ClCOOR$				$CNCOOR$	
		CH_3	C_2H_5	$n-C_4H_9$	C_6H_5	CH_3	C_2H_5
Т. кип., °C/мм		71	93,1	154,3	95/20 97/25	100	116
d_4^{20}		1,236	1,135	1,032	—	1,080	1,013

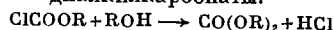
Хлор- и цианугольные эфиры легко гидролизуются, образуя моноалкилкарбонаты, разлагающиеся с выделением спирта и углекислого газа:



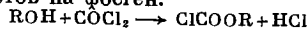
с аммиаком и аминами они дают эфиры карбаминовой к-ты (см. Уретаны):



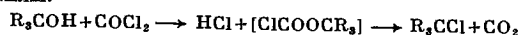
со спиртами — диалкилкарбонаты:



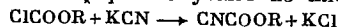
Хлоркарбонаты получают хлорированием эфиров муравьиной к-ты или действием первичных или вторичных спиртов на фосген:



третичные спирты при этом превращаются в хлористые алкилы:



Цианугольные эфиры получают из хлоругольных:

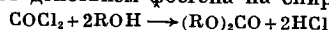


Диалкилкарбонаты $CO(OR)_2$ представляют собой бесцветные, приятно пахнущие жидкости, нерастворимые в воде и хорошо растворимые в органич. растворителях.

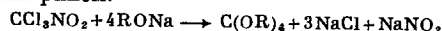
Диалкилкарбонаты $(RO)_2CO$

R	Т. пл., °C	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}
CH_3	0,5	89,7	1,065
C_2H_5	—	125,8	0,978
$n-C_4H_9$	—	226,0	0,912
C_6H_5	78	304; 167/15	—
$CH_3-O-C(=O)-CH_3$	38,5— 39,5	236,0	—

Их получают действием фосгена на спирты:

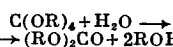


Эфиры, неизвестной в свободном состоянии ортоугольной к-ты, синтезируют реакцией алкоколятов с хлорпикрином:



они представляют собой бесцветные жидкости со слабым эфирным запахом.

Водой в присутствии к-т ортоугольные эфиры легко омыляются:



Диалкил- и хлоркарбонаты используют в

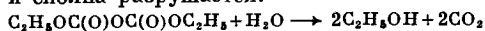
синтезе красителей и лекарственных препаратов; цианугольные эфиры благодаря легкой генерации при гидролизе синильной к-ты служат для окуливания цитрусовых растений; ортоугольные эфиры применяют для получения ацеталей, кеталей и ортоэфиров карбоновых кислот.

Большое значение приобрели эфиры, неизвестной в свободном состоянии пирогольной к-ты (ROOC) $_2$ O.

Эфиры пирогольной к-ты $(ROOC)_2O$

R	Т. пл., °C	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}
CH_3	15,2	45-46/5	1,2585	1,3950
C_2H_5	—	68/8; 95/20	1,1300	1,3980
$n-C_4H_9$	—	88-88,5/6	1,0374	1,4015
$n-C_6H_{13}$	—	108-110/3-4	1,0470	1,4120 ^{28,5°}
$n-C_8H_{17}$	—	116-117/2	0,9911	1,4213

Диэтиловый эфир—хороший и безвредный стерилизатор пищевых продуктов; его широко применяют как консервант вин и соков. При гидролизе $(C_2H_5OOC)_2O$ легко и сполна разрушается:



Серийные аналоги угольной кислоты: монотио- ($S=C \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$, $O=C \begin{smallmatrix} SH \\ OH \end{smallmatrix}$), дитио- ($S=C \begin{smallmatrix} SH \\ OH \end{smallmatrix}$, $O=C \begin{smallmatrix} SH \\ SH \end{smallmatrix}$) и ортотио- [$(C(SH)_4)$] угольные к-ты в свободном состоянии неизвестны; тритиоугольная к-та ($S=C \begin{smallmatrix} SH \\ SH \end{smallmatrix}$) выделена в виде желтой маслянистой жидкости (т. пл. 20—30°); она быстро разлагается с образованием CS_2 и H_2S . Сернистый аналог фосгена — тиофосген $CSCl_2$ (оранжевая жидкость, т. кип. 147°). Его получают действием увлажненного хлора на сероуглерод. Известны соли и эфиры указанных серусодержащих аналогов угольной к-ты.

Эфиры тиаугольных кислот

Формула	Т. пл., °C	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}
$S=C \begin{smallmatrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{smallmatrix}$	—	161—162	1,031 (19°)	1,4601 (17,5°)
$O=C \begin{smallmatrix} SC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{smallmatrix}$	—	156	1,028 (18°)	—
$S=C \begin{smallmatrix} SC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{smallmatrix}$	—	200	1,074 (26,8°)	1,5370 (18,2°)
$O=C \begin{smallmatrix} SC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{smallmatrix}$	—	196,7	1,085 (19°)	1,5237 (18,2°)
$S=C \begin{smallmatrix} SC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{smallmatrix}$	—	{ 118—119/10 240—241	1,149 (20°)	—
$C(SCH_3)_4$	66	—	—	—

Широко используют производные дитиоугольной к-ты (см. *Ксантогенат целлюлозы*, *Ксантогеновая реакция*, *Ксантогеновые кислоты*). Р. Н. Стерлин.

УДОБРЕНИЯ — вещества, применяемые для улучшения питания растений или свойств почвы.

Классификация У. Все У. классифицируются гл. обр. по их агрономич. назначению, составу и условиям получения. Реже У. классифицируют по способу и месту получения и структуре. Основные сведения о классификации У. по их агрономич. назначению, составу и условиям получения см. *Минеральные удобрения*. Помимо приведенных там сведений, к косвенным У. относятся также: бактериальные У., применяемые для усиления биологич. процессов в почве внесением культур соответствующих микроорганизмов; У. для улучшения гранулометрич. состава почвы.

При классификации У. по происхождению и месту получения различают: промышленные У. и местные (хозяйственные) У.

К **промышленным У.** относятся: продукты добычи, размола, заводской и химич. переработки агротруд (фосфоритная мука, сырые калийные соли, суперфосфат, термофосфат и др.); продукты синтетич. азотной пром-сти (азотные удобрения, комплексные удобрения); продукты, получаемые из отходов пром-сти (томашпак, фосфатшлак и др.); бактериальные У.

К **местным (хозяйственным) У.** относятся: У., получаемые непосредственно в хозяйстве в качестве отбросов (навоз, навозная жижа, компосты, зола); У., создаваемые в хозяйстве в результате агротехнич. мероприятий, — зеленое У.; добываемые на территории хозяйства или вблизи него (торф,

известь, известковые туфы, болотный ил); У., получаемые из городских отбросов (фекалии, мусор). В последние годы широкое распространение получили гранулированные минеральные У. с размером частиц 1—4 мм. Гранулирование У. улучшает их хранение и рассев, а также нек-рые свойства У. Так, гранулирование водорастворимых фосфорных У. повышает на кислых почвах их эффективность, т. к. при гранулировании У. уменьшается их контакт с почвой, а следовательно, и скорость их перехода в нерастворимые в воде фосфаты железа и алюминия. Объединение в одной частице нескольких питательных элементов (аммиачных и фосфорных У.) способствует усвоению У. растениями. Коэфф. использования азотных У. растениями 50—70%, фосфорных 20—40%, калийных 60—70%.

Содержание питательных элементов в У. выражают в процентах N, P_2O_5 и K_2O . Если говорят о внесении в почву 20 кг фосфора или 40 кг калия, то имеют в виду 20 кг P_2O_5 или 40 кг K_2O . При сокращении обозначения, напр. $N_{20}P_{30}K_{40}$, имеют в виду внесение на 1 га: 20 кг N, 30 кг P_2O_5 и 40 кг K_2O . Примерное содержание этих питательных элементов в ряде У. см. *Минеральные удобрения*.

Выбор формы У. определяется свойствами почв и биологич. особенностями растений. Водорастворимые фосфорные У. (суперфосфат, двойной суперфосфат, фосфаты аммония и калия) являются универсальными У.; их применяют на всех видах почв, под все культуры, при всех способах внесения. У., содержащие фосфаты, нерастворимые в воде, но растворимые в лимонной к-те или в р-ре пикрата аммония (препитат, фосфатшлак, обесфторенные фосфаты и др.), применимы на всех почвах, под все культуры, но только для основного внесения (допосевого) под вспашку или под культивацию. Фосфоритную муку, содержащую труднорастворимые фосфаты, применяют только как основное У. на почвах с кислой реакцией. Среди азотных У. наиболее универсальными являются селитры (аммиачная, кальциевая и натриевая) и мочевины. Сернокислый аммоний при длительном многолетнем применении вызывает подкисление подзолистых и дерново-подзолистых почв. Азотнокислый аммоний также вызывает подкисление почвы, но в значительно меньшей степени. Хлористый аммоний вызывает такое же подкисление почвы, как сернокислый аммоний, применение его недопустимо под культуры, снижающие качество от избытка хлоридов в почвенном р-ре (картофель, табак, виноград, плодовые и ягодные культуры). Мочевина по агрономич. свойствам близка к аммиачной селитре. Кальцийцианамид применяют только как допосевное удобрение; в СССР на удобрение не производится.

Основным видом калийного удобрения в СССР является KCl ; он применим почти во всех случаях, кроме внесения под чувствительные к хлоридам культуры, когда рекомендуются бесхлорные продукты (сернокислый калий или калийная селитра).

Определение количества вносимого У. производится на основе данных о выносе питательного элемента удобряемой культурой, данных анализа почвы и коэфф. использования У. В практике пользуются соответствующими таблицами рекомендуемых доз У., а также рекомендациями зональных и агрохимич. лабораторий для уже обследованных полей хозяйства. Особенности различных веществ, применяемых в качестве минеральных У., см. *Минеральные удобрения*, *Азотные удобрения*, *Фосфорные удобрения*, *Калийные удобрения*, *Борные удобрения*, *Микроудобрения*, *Смешанные удобрения*, *Жидкие удобрения*, *Апатиты*, *Фосфориты*.

Основным органич. У., применяемым в с. х-ве, является **навоз** — механич. смесь твердых и

жидких выделений с.-х. животных с подстилкой (чаще всего солома). Состав обычного навоза на соломенной подстилке: 75% воды, 21% органич. вещества, 0,5% азота, 0,25% P_2O_5 и 0,6% K_2O . При хранении навоза в течение 4 месяцев потери органич. вещества и азота составляют ок. 10—30%. Уменьшают потери органич. вещества и азота добавление торфа, земли, суперфосфата и плотное хранение навоза. Обычная доза навоза под зерновые культуры 20—30 т/га, под корнеплоды и особенно под овощные культуры 40—60 т/га.

В последние годы появились т. наз. структурообразующие У. — вещества, производящие агрегирование почвенных частиц тяжелых глинистых и суглинистых почв. В большинстве случаев это производные акриловой к-ты (полиакриламиды, сополимеры акриловой к-ты). Кроме соединений акриловой к-ты, в качестве структурных У. применяют также гуминовые соединения и различные производные целлюлозы. Высокая стоимость этих удобрений ограничивает возможность их применения.

Среди бактериальных удобрений основными являются: нитрагин — препарат, содержащий культуру клубеньковых бактерий; азотобактерин, содержащий культуру азотобактера, и фосфобактерин — культуру микроорганизмов, расщепляющих органич. фосфаты. Вполне достоверно в определенных условиях только положительное действие при применении нитрагина.

В качестве органич. У. употребляют также зеленое удобрение (сидерация), для чего запахивают выращенные на поле растения. Зеленое У. применяют для обогащения почвы азотом при запахке бобовых растений (гл. обр. люпина) или пожнивных остатков бобовых, содержащих большие количества азота.

Оценку качества У. производят их анализом стандартными методами. В азотных удобрениях определяют содержание общего азота. Фосфоритную муку оценивают по содержанию в ней общего фосфора (P_2O_5 , %). Водорастворимые фосфорные У. (суперфосфат и др.) оценивают по содержанию в них т. наз. «усвояемого фосфора», т. е. суммы фосфатов, растворимых в воде и в р-ре пикрата аммония. В нерастворимых в воде У. определяют фосфаты, растворимые в пикратном р-ре (приципитат) или в 2%-ной лимонной к-те (обесфторенный фосфат, томасшлак и др. фосфатшлаки). Калийные удобрения оцениваются по содержанию общего калия (K_2O , %).

Кроме содержания питательного элемента, стандартами или технич. условиями на У. предусматриваются дополнительные определения, характеризующие качество продукта. В гранулированных У. определяется размер гранул У. и их прочность. В суперфосфате определяется содержание свободной к-ты, в фосфоритной муке и в фосфатшлаках — тощина помола, почти во всех У. — содержание в них воды, для аммиачной селитры — допустимое содержание примесей и т. д. Стандартами и технич. условиями на У. предусматриваются также правила их упаковки, маркировки и транспортирования.

Сельскохозяйственные годы ^а	Азот N	Фосфор P_2O_5 ^б	Калий K_2O	Суммарное $N+P_2O_5+K_2O$
1958/59	9510	9160	8260	26930
1959/60	9940	9740	8730	28410
1960/61	10920	10110	8790	29820
1961/62	11950	10420	9380	31750
1962/63	13200	11130	9870	34200
1963/64	14840	12460	10590	37890

^а Данные для зарубежных стран приводятся по с.-х. годам (с 1.7 по 30.6), для СССР по календарным годам (1.1—31.12). ^б Фосфоритная мука не включена в данные по фосфатам.

ваются также правила их упаковки, маркировки и транспортирования.

Произ-во минеральных У. все время возрастает; мировое произ-во минеральных удобрений (тыс. т) за 1958—64 гг. представлено в таблице.

Лит.: Справочник по минеральным удобрениям. Теория и практика применения, М., 1960; Мамченков И. П., Потапов А. И., Чернавин А. С., Справочник по удобрениям, 3 изд., М., 1964; Приишников Д. Н., Популярная агрохимия, М., 1965; Минеральные и бактериальные удобрения. Минеральные корма и микроэлементы. Сборник государственных стандартов и технических условий, М., 1964, Fertilizers: An annual review of world production, consumption and trade, Rome, 1965.

УКСУСНАЯ КИСЛОТА (метанкарбоновая, этановая кислота) CH_3COOH , мол. в. 60,05 — бесцветная жидкость с резким запахом, кислым вкусом. Безводную У. к. называют «ледяной»; т. пл. 16,75°; т. кип. 118,1°; 17,1°/10 мм; 42,4°/40 мм; 62,2°/100 мм; 98,1°/400 мм; 109°/560 мм; давление насыщенного пара: 2 атм (143,5°); 5 атм (180,3°); $t_{крит.}$ 321,6°, $P_{крит.}$ 57,1 атм, d_4^{15} 1,0550; n_D^{20} 1,3720; криоскопич. константа 3,9, эбулиоскопич. константа 3,07. Уд. теплотемкость 0,480 кал/г·град (17°), $Q_{сгор.}$ 209,4 ккал/моль; для У. к. (жидк., 25°): ср. 29,5 кал/моль·град; S 38,2 кал/моль·град; $\Delta H_{298}^{298} = -116,4$ кал/моль; вязкость (спуз): 1,21 (20°); 0,79 (50°); 0,46 (100°). У. к. принадлежит к слабым к-там, константа диссоциации $K=1,75 \cdot 10^{-5}$. Темп-ры плавления водных р-ров У. к. приведены в табл. 1.

Таблица 1

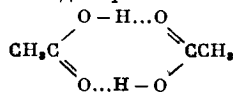
CH_3COOH , %	Т. пл., °С	CH_3COOH , %	Т. пл., °С
100	16,75	90,1	3,6
99	14,80	80,6	-7,4
98	13,25	66,4	-20,5
97	11,81	50,6	-19,8
96	10,17	20,8	-7,2
95,24	9,4	18,11	-6,3

Она во всех отношениях смешивается с водой, спиртом, эфиром, бензолом и нерастворима в сероуглероде. При разбавлении У. к. водой происходит сокращение объема р-ра. Максимальная плотн. 1,0748 отвечает моногидрату. В табл. 2 указаны плотности разной концентрации водных р-ров У. к.

Таблица 2

CH_3COOH , %	d_4^{15}	CH_3COOH , %	d_4^{15}
1	1,007	60	1,0685
10	1,0142	70	1,0733
20	1,0284	77	1,0748
30	1,0412	80	1,0748
40	1,0523	90	1,0713
50	1,0615	100	1,0550

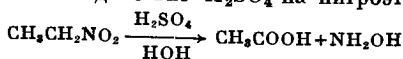
«Ледяная» У. к. образует за счет водородных связей устойчивые до 250° димеры:



У. к. — первая из кислот, к-рая стала известна человечеству (в виде уксуса, образующегося при скисании вина). В концентрированном виде она получена Шталем в 1700; состав установлен Берцелиусом в 1814. У. к. распространена в растениях как в свободном виде, так и в виде солей и сложных эфиров; она образуется при гниении и брожении молочных продуктов. Превращение спиртовых жидкостей в уксус (3—15% У. к.) происходит под действием бактерий «уксусного грибка» *Micoderma aceti*. Из перебродившей жидкости перегонкой получают 80%-ную У. к. — уксусную эссенцию. У. к. в ограниченном масштабе получают из «древесного уксуса» — одного из продуктов сухой перегонки древесины.

Основной промышленный метод получения У. к. состоит в окислении ацетальдегида, синтезируемого

из ацетилена по *Кучерова реакции*. Окисление производят воздухом или кислородом при 60° и катализе $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$. Таким способом получают 95—97%-ную У. к. В присутствии ацетатов кобальта и меди при 40° получают смесь У. к. (50—55%), уксусного ангидрида (30—35%) и воды (~10%). Смесь разделяют перегонкой. Технич. значение для получения У. к. имеет также окисление этилена, этилового спирта и др., а также действие H_2SO_4 на нитроэтан;



Чистую У. к. получают из технич. продуктов ректификацией.

Гидроксильная группа У. к. очень реакционноспособна и может обмениваться на галогены, SH , OS_2H_5 , NH_2 , NHNH_2 , N_3 , NHOH и др. с образованием разных ее производных, напр. *ацетила хлористого* CH_3COCl , *уксусного ангидрида* $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, *ацетамида* CH_3CONH_2 , *азиды* CH_3CON_3 (см. *Азиды карбоновых кислот*); спиртами У. к. этерифицируется, образуя сложные эфиры (ацетаты) CH_3COOR , простейшие из к-рых — *легколетучие жидкости с фруктовым запахом* (напр., *амилацетат* и *изоамилацетат*, «грушевая эссенция»), реже с цветочным запахом (*трет-Бутилциклогексил-ацетат*). Физич. свойства нек-рых эфиров У. к. приведены в табл. 3; их широко применяют как растворители

Таблица 3

Эфиры У. к.	Т. пл., °C	Т. кип., °C	d_4^{20}
Метилацетат	-98,7	57,1	0,924
Этилацетат	-82,4	77,1	0,9003
Пропилацетат	-92,5	101,6	0,874
Бутилацетат	-76,3	124—125	0,881
Амилацетат	-70,8	148°/737 мм	0,875

тели (особенно *этилацетат*) для нитроцеллюлозных лаков, глифталевых и полиэфирных смол, в произ-ве кинолентки и целлулоида, а также в пищевой промышленности и парфюмерии. В произ-ве полимеров значительную роль играют искусственные волокна, лаки и клеи на основе *винилацетата*.

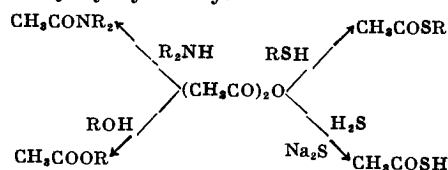
У. к. находит обширное и разнообразное применение. В технике к числу ее наиболее распространенных реакций относится введение ацетильной группы CH_3CO (см. *Ацилирование*), с помощью к-рой защищают, напр., в ароматич. аминах NH_2 -группу (см. *Ацетанилид*) от окисления при нитровании; получают ряд лекарственных веществ (см. *Аспирин*, *Фенацетин* и др.). Значительные количества У. к. идут на произ-во ацетона, *ацетилцеллюлозы*, синтетич. красителей, используются при крашении и печатании тканей и в пищевой промышленности. Основные соли У. к. (см. *Ацетаты*) Al , Fe , Cr и др. служат протравами при крашении; они обеспечивают прочную связь красителя с текстильным волокном. Пары У. к. раздражают слизистые оболочки верхних дыхательных путей. Хроническое действие паров ведет к заболеваниям носоглотки и к конъюнктивитам. Предельно допустимая концентрация ее паров в воздухе 0,005 мг/л. Растворы с концентрацией выше 30% вызывают ожоги.

Лит.: Кирк, в. 1, N. Y., 1947, p. 56—77; Ullmann, 3 Aufl., Bd 6, Münch.—B., 1955, S. 778—803. Н. А. Шиллер.

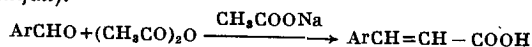
УКСУСНЫЙ АНГИДРИД (ангидрид уксусной кислоты) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, мол. в. 102,09 — бесцветная подвижная жидкость с резким запахом; растворим в бензоле, эфире, тетрагидрофуране и хлороформе; т. пл. —73,1°; т. кип. 139,5°, 82,2°/100 мм; d_4^{20} 1,0820; n_D^{20} 1,3904; поверхностное натяжение (дин/см) 33,37 (15°), 31,22 (30°); теплота сгорания 431,0 ккал/моль

($v = \text{const}$); т. всп. 40°, скрытая теплота испарения 66,1 ккал/г; дипольный момент 2,82 D.

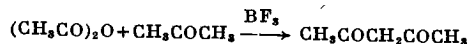
У. а. широко используют для ацетилирования различных нуклеофильных соединений: с аминами он образует амиды, со спиртами — эфиры, с меркаптанами — тиоэфиры, сероводородом и сульфидом натрия — тиоуксусную к-ту:



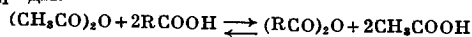
При нагревании вода гидролизует У. а. до уксусной к-ты. Хлористым водородом или фосгеном при 70—80° У. а. превращается в хлористый ацетил. При нагревании У. а. с ароматич. альдегидами в присутствии ацетата калия или других основных реагентов образуется β-арилакриловые к-ты (см. *Перкина реакция*):



Ацетон и другие алифатич. и жирноароматич. кетоны ацетируются У. а. в присутствии трехфтористого бора (удобный метод синтеза β-дикетонов);

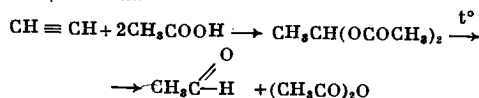


У. а. превращает высшие карбоновые кислоты в их ангидриды:



образующаяся при этом уксусная к-та для смещения равновесия отгоняется из реакционной смеси.

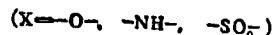
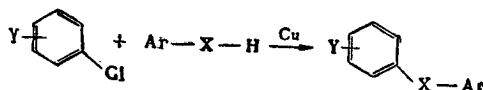
В лаборатории У. а. удобно получать взаимодействием ацетата натрия с хлористым ацетилом или действием на уксусную к-ту таких дегидратирующих средств, как фосген или хлористый тионил. В промышленности У. а. получают окислением уксусного альдегида кислородом в присутствии ацетатов кобальта и меди, реакцией уксусной к-ты с кетоном, а также разложением этилидендиацетата, к-рый получают из уксусной к-ты и ацетилена:



У. а. используют в больших масштабах для приготовления ацетата целлюлозы, для получения фармацевтич. препаратов и во многих других отраслях химич. технологии.

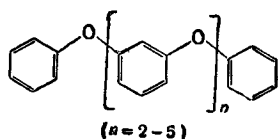
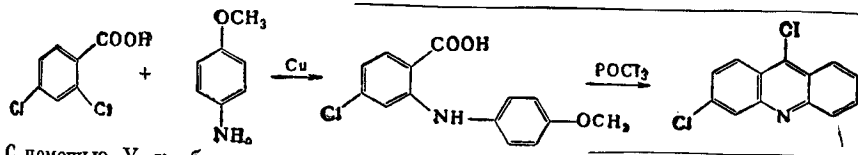
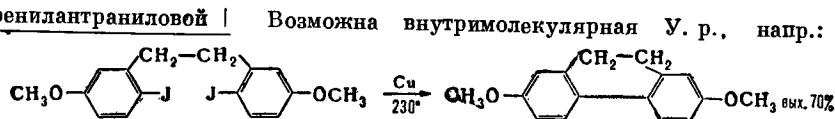
Лит.: Органические реакции. Сб. 5, пер. с англ., М., 1956, с. 126; Сыркин Я. К., Моисеев И. И., Усп. химии, 1960, 29, вып. 4, с. 425; Berkman S., Morgell J. C., Egloff G., Catalysis. Inorganic and organic, N. Y., 1946. Э. Е. Нифантьев.

УЛЬМАНА КОНДЕНСАЦИЯ — метод синтеза диарилловых эфиров, диариламинов или диарилсульфонов взаимодействием арилгалогенидов с фенолами, ароматич. аминами или арилсульфиновыми к-тами в присутствии меди:

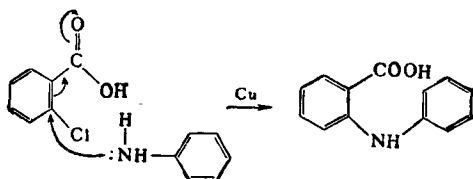


Электроотрицательные группы (Y) в орто- и параз-положениях к атому галогена значительно облегчают У. к.; скорость реакции прямо пропорциональна нуклеофильности компонента ArXH . У. к. применя-

лась для синтеза производных N-фенилантрапиновой | к-ты, к-рые через 6,9-дихлор-акридин служат для получения нек-рых химиотерапевтич. веществ:



У. к. обычно проводят нагреванием компонентов в присутствии безводных K_2CO_3 или KOH и порошкообразной меди или Cu_2Cl_2 в амиловом или изопропиловом спиртах или $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$. Наиболее вероятным механизмом У. к. является нуклеофильное замещение галогена по схеме:

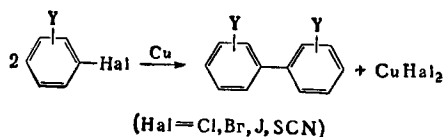


У. к. открыта Ф. Ульманом в 1903.

Лит.: Серрей А., Справочник по органическим реакциям, пер. с англ., М., 1962; Weingarten H., J. Organ. Chem., 1964, 29, № 4, 977; Aftergut S., Blackinton R. J., Brown G. P., Chem. Ind., 1959, № 35, 1090.

Л. С. Герман.

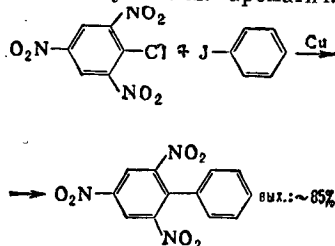
УЛЬМАНА РЕАКЦИЯ — метод синтеза симметрич. и несимметрич. ди-, три- и полиариллов действием порошкообразной меди на арилгалогениды (выход до 96%):



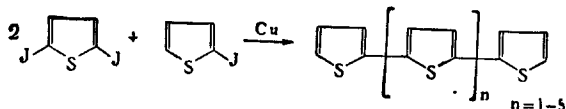
В У. р. лучше всего вступают иодпроизводные. Наличие в орто- или пара-положениях к атому галогена электроотрицательных заместителей способствует реакции. Группы, содержащие подвижный атом водорода: NH_2 , NHR , SO_2NH_2 , COOH и OH , ингибируют У. р., и в случае их присутствия необходимо предварительно блокировать эти группы ацилированием или этерификацией.

В У. р. с успехом используют как ароматич., так и гетероциклич. галогенопроизводные. Значительную роль в У. р. играют стерич. факторы.

Различие в активности исходных галогенопроизводных благоприятно для синтеза несимметрич. диариллов, напр.:



Смешанная конденсация дигалогенопроизводных с моногалогенидами приводит к полиариленам или их гетероциклич. аналогам, напр.:



У. р. обычно осуществляют нагреванием компонентов при 100—360°; в р-ре диметилформамида выходы выше. У. р. происходит, вероятно, по свободнорадикальному механизму. Реакция открыта Ф. Ульманом в 1896.

Лит.: Серрей А., Справочник по органическим реакциям, пер. с англ., М., 1962; Fanta P. E., Chem. Revs., 1946, 38, 139; Weil A., Compt. rend. Acad. sci., 1962, 254, № 21, 3674. А. С. Герман.

УЛЬТРАМАРИН — см. Пигменты.

УЛЬТРАМИКРОСКОПИЯ — оптический метод наблюдения и счета мельчайших (коллоидных) частиц, взвешенных в жидкости или газе, с помощью ультрамикроскопа. Впервые конструктивно осуществлен Р. Зигмонди в 1903. Идея У. основана на способности коллоидных частиц рассеивать падающий на них свет (опалесценция). Объем, содержащий взвешенные частицы, подвергается боковому освещению и при этом в микроскопе (ультрамикроскопе) на темном фоне видны яркие отдельные точки. Средний линейный размер коллоидных частиц определяется с помощью У. по формуле $l = \sqrt[3]{\frac{cv}{n\Delta d}}$, где c — весовая концентрация частиц, v — объем, в котором проводится наблюдение, n — среднее число частиц в этом объеме и d — плотность вещества частиц. Яркость опалесценции, а следовательно, и видимость частиц зависят от разности показателей преломления частицы и среды. Если эта разность велика (напр., металлич. частицы в воде), то отчетливо фиксируются частицы размером 2—4·10⁻⁷ см. Если эта разность мала (напр., органич. частицы в воде), то видны лишь те частицы, размеры к-рых не ниже 30—50·10⁻⁷ см. Разработаны поточные методы У., позволяющие производить быстрый подсчет частиц в газовом или жидкостном потоке (Б. В. Дерягин). У. используется также для определения коэфф. диффузии коллоидных частиц в различных средах путем прямого наблюдения за их броуновским движением.

Лит.: Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А., Физическая химия, М., 1963; Наумов В. А., Химия коллоидов, 3 изд., Л., 1932; Дерягин Б. В., Власенко Г. Я., Поточная ультрамикроскопия, «Природа», 1953, № 11; J. Colloid Sci., 1962, 17, № 7, 605. В. И. Лихтман.

УЛЬТРАМИКРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ — совокупность приемов и методов исследования весьма малых образцов веществ. Эксперимент выполняется с количеством вещества n (10⁻⁶—10⁻¹²) г в растворах обычной концентрации, но небольшого объема n (10⁻³—10⁻⁶) мл. Методы У. а. основаны на таких же реакциях, как и обычные методы. Операции выполняются с использованием механич. манипуляторов. Наблюдение ведут с помощью лупы (объемы $n \cdot 10^{-3}$ мл) или микроскопа (объемы менее 10⁻³ мл), при этом все операции выполняют на предметном столике микроскопа в его поле зрения с одновременным использованием микроманипуляторов.

Качественное обнаружение элементов при работе с объемами 10^{-3} мл выполняют в капиллярных конич. пробирках, на шелковых и шерстяных волокнах, пропитанных соответствующим реагентом, в перлах. Отбирают и переносят малые объемы р-ров платиновыми колечками, стеклянными нитями с шариком на конце, капиллярными пипетками. Раствор от осадка отделяют центрифугированием, но не фильтрованием. Объемы р-ров отмеривают капиллярными пипетками и бюретками различной конструкции, к-рые приводят в действие при помощи шприца с микрометрич. винтом. Титрование ведут в очень маленьких стаканах (конусах) и в специальных ампулах; сравнение интенсивности окраски — в капиллярных кюветах.

При работе на предметном столике микроскопа посудой служат капиллярные сосуды, к-рые помещают во влажной камере (для предохранения исследуемых р-ров от быстрого испарения), камеру устанавливают на предметный столик. Используя микрометрич. шкалу окуляра микроскопа, калибруют посуду, отмеривают объемы р-ров в мерных капиллярах и т. п. Переносят (и отмеривают) р-ры капиллярной микропипеткой (и микробюреткой) с поршневым устройством, укрепляемой в микроманипуляторе. В общем случае в манипуляторах (обычно двух и более) крепят необходимый микроинструмент. Встречным движением предметного столика микроскопа и манипуляторов в поле зрения микроскопа вводят сосуд с исследуемым р-ром и необходимый микроинструмент, выполняя здесь те или иные операции при наблюдении в микроскоп: осаждение — в микроконусе с последующим отделением осадка центрифугированием; электролиз — на микроэлектродах из тонкой проволоки; титрование — в специальных микрососудах и предпочтительно электрометрическое; колориметрирование — в капиллярных кюветах с помощью микроскопов-фотоколориметров.

Использование капиллярной посуды вносит в химич. эксперимент ряд особенностей. Так, увеличение относительной поверхности р-ра и сосуда приводит к увеличению: адсорбции растворенных веществ; свободной поверхности жидкости вследствие большой кривизны мениска в капиллярах; скорости испарения. Увеличение поверхностного натяжения вызывает необходимость особых приемов, при перенесении жидкости из капилляра в капилляр наблюдается растекание пленки жидкости по капилляру. Уменьшить и в ряде случаев устранить отрицательное влияние этих факторов можно покрытием стенок капиллярной посуды кремнийорганич. соединениями.

Взвешивание малых образцов производят на ультрамикровесах с кварцевой нитью (по ее прогибу) или кварцевым коромыслом (по закручиванию торсионной нити); точность взвешивания составляет 10^{-8} — 10^{-9} г.

Приемы подготовки малых образцов к анализу весьма специфичны и в каждом конкретном случае зависят от их вида и природы. Природа исследуемых образцов весьма различна: продукты коррозии, налеты, покрытия, твердые и жидкие включения в минералах, включения в метеоритах, сплавах, малые объемы различных жидкостей, новые химич. элементы и пр. С помощью аппаратуры и приемов У. а. можно решать задачи, недоступные микроанализу.

Лит.: Коренман И. М., Введение в количественный ультрамикрoанализ, М., 1963; А л и м а р и н И. П., Петриков А. М. Н., Неорганический ультрамикрoанализ, М., 1960; К и р и л л, Количественный ультрамикрoанализ, пер. с англ., М., 1952; Б е н е д е т т и - П и х л е р А., Техника неорганического микроанализа, пер. с англ., М., 1951; Е l l - В а д г у Н. М., Micromanipulators and micromanipulation, W., 1963.

М. Н. Петрыкова.

УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯ — см. *Фильтрация*.
УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ — раздел спектроскопии, посвященный исследованию

области оптич. спектра, примыкающей к его видимой части с коротковолновой стороны. Длинноволновой границей УФ-спектра принято считать длину волны $\lambda=4000$ Å, со стороны коротких волн он переходит в рентгеновский спектр. Весь УФ-спектр принято делить на область обычного УФ-спектра:

«ближний» УФ-спектр	4000—3000 Å
«дальний» УФ-спектр	3000—1850 Å

и на область вакуумного ультрафиолетового спектра.

область Шумана	1850—1200 Å
область Лаймана	1200—500 Å
область Милликена	500—100 Å

Границы отдельных областей являются условными; в особенности это относится к переходу УФ-спектра в рентгеновский (область сотен и десятков Å).

УФ-излучение сильно поглощается большинством веществ, поэтому в У. с. необходимо применять специальные приборы. В качестве диспергирующих элементов в спектрометрах используются призмы из кварца, NaCl, флюорита и дифракционные решетки с алюминированным покрытием. Начиная с 1200 Å и далее в коротковолновую сторону, все известные вещества непрозрачны, поэтому для исследований в этой области спектра применяются вакуумные спектрографы с отражательными дифракционными решетками, а для $\lambda > 1000$ Å — с призмами из высококачественного флюорита. Приемниками излучения могут служить обычные фотопластинки (примерно для $\lambda > 2000$ Å), специальные тонкослойные сенсibilизированные фотопластинки (напр., покрытые флуоресцирующим под действием УФ-света веществом), фотоумножители, счетчики фотонов, ионизационные камеры.

В УФ-области исследуются как спектры испускания, так и спектры поглощения веществ. В спектрах испускания газов наблюдаются линии большинства атомов и ионов, причем более коротковолновым участкам спектра соответствуют линии более высокоионизированных элементов (см. *Атомные спектры*). Наиболее мощным источником УФ-излучения является Солнце, спектр к-рого в области $\lambda < 3000$ Å не изучался до развития ракетной техники из-за сильного поглощения УФ-излучения слоем кислорода и озона атмосферы. В настоящее время с помощью спектрометров, установленных на ракетах и спутниках, получены спектры излучения Солнца, чрезвычайно богатые линиями, для всей УФ-области вплоть до области рентгеновского излучения. При исследовании УФ-спектров испускания веществ в лабораторных условиях применяют в качестве источников: угольные и металлич. дуги, разрядные трубки и искра; при работе в вакуумной области УФ-спектра — «горячая искра» в вакууме, низковольтная искра, вакуумная дуга, разряд в полой катод, вакуумная печь.

Исследование УФ-спектров испускания газов представляет очень большой интерес, т. к. позволяет изучать оптич. переходы в атомах и в ионах, соответствующие большим разностям энергии и недоступные для исследования другими способами, изучать процессы, происходящие в труднодоступных или сильно удаленных источниках излучения, таких, как Солнце, звезды или высокотемпературная плазма. УФ-спектры широко используются также в *спектральном анализе*, т. к. они содержат наиболее яркие линии большого числа элементов.

При исследовании УФ-спектров поглощения газов охватывается тот же диапазон длин волн, что и при исследовании спектров испускания. Наиболее важны два направления: 1) изучение спектров поглощения удаленных объектов — звезд, туманностей, хромо-

сферы Солнца и 2) абсорбционный спектральный анализ, более чувствительный, чем эмиссионный.

Изучение УФ-спектров поглощения жидких и твердых тел ограничено гораздо более узким интервалом длин волн из-за сильного поглощения излучения, обычная область работы — 2000—4000 Å. В качестве источников непрерывного или квазинепрерывного излучения используют обычно разрядные трубки, заполненные такими газами, как H_2 , D_2 , криптон и др., а также дугу и искру. В этой же области спектра обычно изучаются и спектры ультрафиолетовой люминесценции жидких и твердых тел. Изучение интенсивных полос поглощения и люминесценции кристаллов, молекул и комплексов методами У. с. представляет большой интерес для изучения природы химич. связей в этих объектах и их строение (см. *Молекулярные спектры и Электронные спектры*).

Лит.: Ландсберг Г. С., *Оптика*, 3 изд., М., 1957 (общий курс физики, т. 3); Ельяшевич М. А., *Атомная и Молекулярная спектроскопия*, М., 1962.

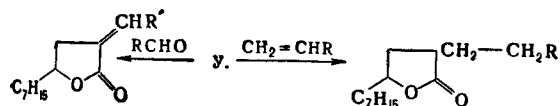
И. И. Антипова-Каратаева.

УЛЬТРАЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕ — см. *Центрифугирование*.

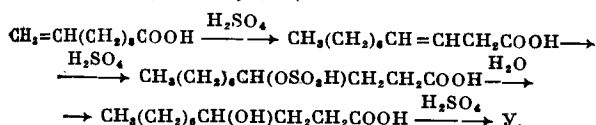
УМЯГЧЕНИЕ ВОДЫ — см. *Водоподготовка*.

УНДЕКАЛАКТОН (гептилбутиролактон)

$CH_3(CH_2)_6CH_2-CH-CH_2-CH_2-C=O$, мол. вес 184,27 — жидкость с персиковым запахом; т. кип. 150—155°/5 мм; d_4^{15} 0,957, n_D^{20} 1,4530. Минеральные и сильные органич. к-ты размыкают лактонный цикл. У. конденсируется с альдегидами и непредельными соединениями:



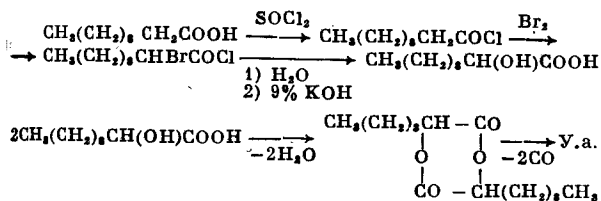
У. синтезируют из ундециленовой к-ты:



У. применяют в произ-ве фруктовых эссенций и в небольших концентрациях в сложных парфюмерных композициях; его используют также для синтеза *дигидрожасмона*.

В. Н. Кулаков.

УНДЕЦИЛЛОВЫЙ АЛЬДЕГИД (ундеканаль, гендеканаль, ундецилальдегид) $CH_3(CH_2)_9CHO$, мол. в. 170,29 — бесцветная жидкость с фруктово-цветочным (в сильном разбавлении) запахом; т. пл. —4°, т. кип. 116—117°/18 мм; d_4^{20} 0,830; n_D^{23} 1,4322. У. а. нерастворим в воде, растворим в спирте, эфире; он встречается в нек-рых природных объектах, напр. в животном жире (0,25 ммоль/10 г). У. а. не дает соединения с бисульфитом натрия, очень склонен к полимеризации и окислению. Синтетически его получают из лауриновой к-ты:



Применение У. а. ограничено его неустойчивостью (напр., его нельзя применять для отдушки мыла), однако в парфюмерных жидкостях он более устой-

чив; его используют в очень небольших количествах (0,05—0,1%) во многих цветочных композициях.

Лит. см. при ст. *Фенилэтиловый спирт*. В. Н. Кулаков.

УНДЕЦИЛЛОВЫЙ СПИРТ (1-гендеканол, ундеканол-1, α-оксиундекан) $CH_3(CH_2)_9CH_2OH$, мол. в. 172,30 — бесцветная жидкость со слабым цветочным запахом; т. пл. 19°; т. кип. 131°/15 мм, 123—125°/6 мм; d_4^{23} 0,8334; n_D^{23} 1,4392. У. с. в небольших количествах содержится в нек-рых эфирных маслах, нерастворим в воде, умеренно растворим в спирте, хорошо — в эфире, окисляется до ундецилового альдегида и далее до ундециловой к-ты. Синтетически У. с. получают каталитич. гидрогенизацией эфиров ундециловой к-ты и др. способами. У. с. применяют гл. обр. для отдушки мыла. Изомерный У. с. — β-оксиундекан $CH_3(CH_2)_8CH(OH)CH_3$ — бесцветная жидкость со сладковатым запахом тубероз; т. пл. 24°; т. кип. 228—229°. В 100 мл воды (20°) растворяется 0,02 г; хорошо растворим в спирте, эфире. В алжирском рутовом масле содержится левый антипод У. с.; т. пл. 12°; т. кип. 231—233°; d_4^{20} 0,8270; n_D^{20} 1,4369, $[\alpha]_D = -1,18^\circ$. Правый антипод У. с., $[\alpha]_D = +1,0^\circ$. Синтетически β-оксиундекан получают восстановлением метилонилкетона амальгамой натрия в спирте. Используют в парфюмерии. Другие изомеры У. с. не нашли существенного применения.

Лит.: Баг А. А., Егупов Т. П., *Усп. химии*, 1946, 14, вып. 1, 56, а также см. лит. при ст. *Фенилэтиловый спирт*. В. Н. Кулаков.

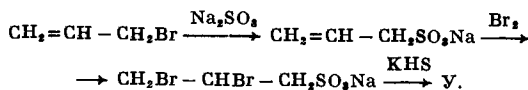
УНИТАРНАЯ СИСТЕМА — созданная трудами франц. химиков Ж. Дюма и особенно О. Лорана и Ш. Жерара в 40 гг. 19 в. система взглядов, в основу к-рой легло представление о молекуле как о едином целом, образованном из атомов химич. элементов. В противоположность этому, согласно ранее господствовавшей *дуалистической системе*, считалось, что частица химич. вещества имеет двойственный характер; спирт, напр., представляет сочетание сложного радикала (из углерода, водорода и кислорода) с водой.

Благодаря У. с. и на основе закона Авогадро удалось разграничить понятия атом, молекула, эквивалент, выработать правильное представление о валентности и исправить атомные веса ряда элементов. У. с. утвердилась в химии после международного химич. конгресса в Карлсруэ в 1860 и составила основу атомно-молекулярного учения.

Лит.: Бутлеров А. М., *Соч.*, т. 3, М., 1958, с. 218—20; Гельм Г. Э., *История органической химии*, пер. с нем., Харьков — Киев, 1937, с. 98—99; Мусабек Ю. С., *История органического синтеза в России*, М., 1958, с. 21—24; Быков Г. В., *История классической теории химического строения*, М., 1960, с. 20—25. Ю. С. Мусабек.

УНИТИОЛ (2,3-димеркаптопропансульфонат натрия) $CH_2(SH)CH(SH)CH_2SO_3Na$, мол. в. 210,26 — белый кристаллич. порошок; хорошо растворим в воде. Водные р-ры имеют запах H_2S . У. образует прочные внутримолекулярные соединения с нек-рыми металлами. При добавлении нитропруссиды натрия к щелочному р-ру У. появляется интенсивная малиновая окраска. Количественно У. определяют иодометрически.

У. получают по схеме:



Выделение и очистка У. проводятся через Pb-соль. По своему химич. строению и действию У. близок к 2,3-димеркаптопропанолу (БАЛ), но менее токсичен, чем последний, и благодаря хорошей растворимости в воде более быстро всасывается в организм. У. применяют для лечения острых и хронич. отравлений

соединениями мышьяка, ртути, хрома, висмута и др. металлов (но не свинца), а также для лечения гепатолентикулярной дегенерации (заболевания, связанного с нарушением обмена меди в организме).

Лит.: Петрунькин В. Е., Укр. хим. ж., 1956, 22, вып. 5, 603. В. Г. Лизинский.

УПРУГОСТЬ — свойство твердого тела обратимо восстанавливать свою форму после снятия деформирующих сил. Характеризуется пределом упругости, т. е. напряжением (в кг/мм^2), выше которого в теле появляются остаточные деформации, не исчезающие после снятия нагрузки. В упругой области деформаций имеет место закон Гука — прямая пропорциональность между приложенным напряжением и относительной деформацией: $P = E\Delta l/l = E\varepsilon$, где P — напряжение, $\Delta l/l = \varepsilon$ — относительное удлинение (в простейшем случае растяжения стержня) и E — коэфф. пропорциональности, наз. модулем Юнга (модулем нормальной упругости).

У большинства реальных материалов обнаруживаются более или менее значительные отступления от идеально упругого поведения под нагрузкой даже при напряжениях, малых по сравнению с пределом упругости. Эти отступления, наз. упругими несовершенствами, или неупругостью, вызваны неоднородностью строения твердых тел и дефектами их структуры. К упругим несовершенствам относятся упругое последствие, упругий гистерезис и внутреннее трение.

Упругое последствие выражается в том, что деформация тела не сразу достигает той величины, к-рая соответствует приложенному напряжению, а сравнительно медленно «дорастает» до нужной величины (упругое последствие нагрузки), или же деформация не сразу спадает до нуля при снятии напряжения (упругое последствие разгрузки). Особенно отчетливо упругое последствие проявляется в материалах сетчатой структуры (пластмассы, коллоидные структурированные системы, ткани и т. п.). У металлов последствие выражено гораздо слабее, но возрастает с увеличением темп-ры. В хорошо образованных, т. е. обладающих минимальным количеством дефектов, кристаллах (кварц, каменная соль, металлич. монокристаллы и т. п.) упругое последствие проявляется в очень слабой степени лишь при темп-рах, близких к плавлению.

Упругий гистерезис проявляется в образовании «петли гистерезиса» на диаграмме напряжения — деформация в упругой области при нагружении и разгрузке. Наличие упругого гистерезиса указывает на появление небольших остаточных (пластических) деформаций в нек-рых участках деформируемого материала, объем к-рых мал по сравнению с упруго напряженным объемом. Величина петли гистерезиса растет с ростом напряжения и при нек-рой его величине может оказаться незамкнутой, что указывает на появление более значительных пластич. деформаций. Так же как упругое последствие, упругий гистерезис наиболее отчетливо выражен у неоднородных материалов, нек-рые структурные элементы к-рых обладают более низким пределом упругости, чем основная масса.

Внутреннее трение проявляется в эффекте затухания свободных колебаний, вызванных в материале внешним воздействием, очень малым по сравнению с пределом упругости. Примером может служить камертон. Энергия его колебаний постепенно рассеивается и звучание ослабевает. Лишь малая доля энергии камертона переходит в энергию звуковых волн; основная часть энергии рассеивается вследствие внутреннего трения. Причиной возникновения внутреннего трения в материалах является упругий гистерезис, т. е. появления весьма малых пластич.

деформаций в нек-рых более слабых элементах структуры.

Лит. см. при ст. *Механические свойства материалов*. В. И. Листман.

УРАН (Uranium) U — химич. элемент группы актиноидов периодич. системы Менделеева; п. н. 92, ат. в. 238,03. В природном U три радиоактивных изотопа: U^{238} , или UI (99,2739%, $T_{1/2} = 4,51 \cdot 10^9$ лет); U^{235} , или актиноуран AcU (0,7205%, $T_{1/2} = 7 \cdot 10^8$ лет), и U^{234} , или UII (0,0056%, $T_{1/2} = 2,48 \cdot 10^5$ лет). Из них U^{238} — родоначальник радиоактивного семейства ряда $4n + 2$; U^{235} — родоначальник семейства ряда $4n + 3$; U^{234} входит в семейство U^{238} (см. *Радиоактивные ряды*). Конечными продуктами распада U^{238} и U^{235} являются стабильные изотопы свинца — соответственно Pb^{206} (RaG) и Pb^{207} (AcD), а также гелий. Накопление этих продуктов в природных объектах, содержащих U., позволяет установить возраст геологический абсолютный исследуемого объекта. Сечение захвата тепловых нейтронов для природной смеси изотопов U. (барн/атом) 7,68, для U^{238} $2,74 \pm 0,06$ (см. *Сечение активации*). Искусственно получены 11 радиоактивных изотопов U. с массовыми числами 227—233, 236, 237, 239 и 240 (см. табл. в ст. *Изотопы*).

Чрезвычайно важным свойством нек-рых изотопов U. является их способность к делению при захвате нейтронов. В качестве ядерного топлива используют изотопы U^{235} и U^{233} , способные поддерживать ценную реакцию деления. U^{235} — единственный природный изотоп, способный к делению при облучении как медленными (тепловыми), так и быстрыми нейтронами. U^{238} образуется при облучении тория тепловыми нейтронами и отделяется от последнего химич. методами (экстракция органич. растворителями, ионообменная хроматография). Для выделения U^{235} из природного U. применяют преим. метод газовой диффузии через пористые перегородки. В качестве газа используют гексафторид U. UF_6 (см. *Ядерное горючее* и *Изотопов разделение*).

Конфигурация внешних электронов атома U. в основном состоянии $5f^3 6d^1 7s^2$. Энергия ионизации $U^0 \rightarrow U^+$ равна 6,08 эв.

U. открыт в 1789 М. Г. Клапротом в урановой смоляной руде Богемии. Длительное время U. ошибочно отождествляли с его двуокисью, полученной Клапротом при восстановлении водородом закис-окиси U. (U_2O_3). Только в 1841 Э. М. Пелиго получил элемент в чистом виде восстановлением хлорида U. водородом. Радиоактивность минералов U. была открыта в 1896 А. А. Беккерелем. В 1898 М. и П. Кюри обнаружили в урановых рудах *радий*.

Среднее содержание U. в земной коре $3 \cdot 10^{-4}$ вес. %, что отвечает общему количеству U. $1,3 \cdot 10^{14}$ т. Урановые минералы образуются во всех стадиях эндогенного минералообразования: магматической, пегматитовой и гидротермальной. Кроме того, U. встречается преим. в высшей форме окисления в экзогенных и метаморфогенных месторождениях. Известно ок. 200 минералов U. Они представлены гл. обр. окислами, силикатами, титанатами, тантало-титано-ниобатами, фосфатами, арсенатами, ванадатами, карбонатами, сульфатами, молибдатами. Минералы подразделяются на соединения 4-валентного и 6-валентного U. (соли уранила).

Минералы группы окислов представлены уранинитом, браннеритом и давидитом. Уранинит UO_2 и настуран (или урановая смолка) U_3O_8 по современным воззрениям — одна минеральная фаза переменного состава UO_x , где x изменяется от 2 до 2,6, в к-рой U (IV) окислен до U (VI) в различной степени. Цвет минералов черный (иногда сероватый, зеленоватый), плотн. 8—10,6; твердость по Моосу 5—6. Для уранинита характерны кубич. кристаллы,

для настурава — аморфные почковидные массы или сферолиты. Содержание У. от 46,5 до 88,2%. Обычно в уранинитах присутствуют ThO_2 (0,1—3% и выше) и лантаниды (1—2% и выше), а также продукты радиоактивного распада У.: He , Ra , Ac , Po и Pb (последнего от 1,5—2% до 20%).

Браннерит — титано-силикат (U , Ca , Fe^{2+} , Th)₃(Ti , Si)₂ O_{16} . Содержит 27,9—43,6% У. (преим. U IV), 0,3—4,4% Th и лантаниды иттриевой группы.

Давидит — минерал сложного состава (Fe^{2+} , Ca , U), (Ti^{4+} , Fe^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+})₃(O , OH)₇. Содержит до 17% У. Цвет черный, плотн. 4,46, твердость 6.

К группе экзогенных минералов, образующихся на земной поверхности, относятся перечисленные ниже.

Карнотит — уранилванадат калия $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2 \cdot (\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1-3$), цвет ярко-желтый, плотн. 4,46, твердость 2—2,5. **Тюймаунит** — уранилванадат кальция $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2 \cdot (\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4-10$), цвет ярко-желтый, плотн. 3,3—4,35, твердость 1—2.

Тэвэит — уранилфосфат кальция $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 8-12$), цвет желтый, плотн. 3,05—3,19, твердость 3—3,2. **Торбернит** — уранилфосфат меди $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 8-12$), цвет зеленый, плотн. 3,2—3,6, твердость 2—2,5.

Среди эндогенных месторождений наибольшее значение имеют гидротермальные, в к-рых урановая минерализация представлена в основном настураном и браннеритом. В зависимости от ассоциации с другими минералами различают собственно урановые руды, урано-никель-кобальт-серебряные, урано-молибденовые, урано-флюоритовые и ряд других. Экзогенные месторождения также являются важным промышленным источником У. Во многих из них У. тесно ассоциируется с органич. соединениями (битумы, угли), молибденом, ванадием, селеном. Кроме того, У. легко задерживается всеми фосфатными образованиями (фосфориты, костные остатки и др.).

Открыты крупные метаморфогенные месторождения, представленные золотосодержащими конгломератами, содержащими настуран и браннерит. Наиболее крупные месторождения У. в капиталистич. странах расположены в Канаде (район Блайнд-Ривер и Б. Медвежьего озера и оз. Атабаска), в США (плато Колорадо), в ЮАР (золотосодержащие конгломераты р-на Витватерсранд), в Австралии (месторождения Рам-Джангл и Мэри Кетлин), во Франции (рудные районы Отен, Лапо, Лимузен). Запасы У. в месторождениях капиталистич. стран оцениваются в 1 млн. т.

Физические и химические свойства. У. — металл серо-стального цвета. Известны три его модификации: α -У, устойчивый до 662°, кристаллизующийся в орторомбич. системе ($a = 2,852 \text{ \AA}$, $b = 5,865 \text{ \AA}$, $c = 4,954 \text{ \AA}$); β -У, устойчивый в интервале 662—769° с тетрагональной структурой ($a = 10,7590 \text{ \AA}$, $c = 5,654 \text{ \AA}$); устойчивый от 769° до тем-ры плавления γ -У, с кубич. гранецентрированной структурой ($a = 3,534 \text{ \AA}$). Плотн. α -У 19,12; β -У 18,11; γ -У 18,06; плотн. жидкого У 16,63 (при 1130°). Ат. радиус α -У 1,38 Å; ионные радиусы: U^{3+} 1,03 Å; U^{4+} 0,93 Å; U^{5+} 0,87 Å, U^{6+} 0,83 Å. Т. пл. $1130 \pm 1^\circ$; т. кип. 3813° (экстраполир.). Давление пара в интервале 1360—1700°: $\lg P_{\text{мм}} = -23330 T^{-1} + 8,58$. Теплота плавления 4,74 ккал/г-атом; теплота испарения 107 ккал/г-атом; теплоты превращения $\alpha \rightarrow \beta$ 0,7 ккал/г-атом; $\beta \rightarrow \gamma$ 1,15 ккал/г-атом. Термич. коэфф. линейного расширения для стержней из α -У $6,8 \cdot 10^{-6}$ (300°), $9,2 \cdot 10^{-6}$ (500°). Теплоемкость (кал/г-атом·град): α -У 6,65 (25°) и 11,1 (627°); β -У 10,15 (774°); γ -У 9,147 (827°); коэфф. теплопроводности (кал/см·сек. град): 0,061 (0°), 0,065 (100°), 0,073 (300°), 0,084 (600°). Уд. электросопротивление (мком·см): 30,0 (25°); 59,0 (600°); 55,5 (700°; β -У); 54,0 (800°; γ -У). У. слабо парамагнитен; уд. магнитная восприимчивость

$1,66 \cdot 10^{-6}$ (25°). Темп-ра перехода в состояние сверхпроводимости 0,75°K. Работа выхода (термоэлектронная эмиссия) 3,27 эв; коэфф. излучения ($\lambda = 6700 \text{ \AA}$) 0,51.

Механич. свойства У. зависят от его чистоты и особенно (учитывая анизотропию металла) от режимов механич. и термич. обработки, определяющих размеры зерен и их ориентацию. Нагрев металла при темп-рах устойчивости β - и γ -модификаций с последующей закалкой не приводит к фиксации β - или γ -фазы, но вызывает измельчение зерна и ликвидирует предпочтительную ориентацию, возникшую при механич. обработке. Прочностные характеристики У. сильно зависят от темп-ры. Модуль упругости α -У при 25° и 300° имеет среднее значение 19000 кг/мм² и 16400 кг/мм². Прочность при растяжении литого У. с крупнозернистой структурой колеблется от 42 до 60 кг/мм² (25°), удлинение 5—10% (25°).

После обработки давлением и закалки в β -области прочность при растяжении в среднем равна 60 кг/мм² (при 25°) и 29,5 кг/мм² (при 300°), а удлинение 10% и 32% соответственно. Твердость У. при 25° ок. 220 по Виккерсу (HV) и резко падает с повышением темп-ры примерно до 70 HV (при 350°). Превращение $\alpha \rightarrow \beta$ сопровождается повышением твердости, а при превращении в γ -фазу металл становится очень мягким, подобным свинцу при комнатной темп-ре. Ударная вязкость У. возрастает от 1,4 кг/см² при 20° до 5,8 кг/см² при 300°.

Существенное влияние на физико-механич. свойства У. оказывает облучение нейтронами, вызывающее увеличение размеров и формы, а также резкое ухудшение механич. свойств (ползучесть, охрупчивание) урановых блоков (ТВЭЛов — тепловыделяющих элементов) в процессе работы ядерного реактора. Увеличение объема обусловлено накоплением в У. при делении примесей элементов с меньшей плотностью (перевод 1% У. в осколочные элементы увеличивает объем на 3,4%).

Особенности структуры электронных оболочек атома У. (наличие 5f-электронов) и некие его физико-химич. свойства служат основанием для отнесения У. к переходному ряду актиноидов. Однако несомненно также химич. аналогия У. с элементами шестой побочной гр. периодич. системы (Sr , Mo , W). Такая двойственность природы У. обусловлена близостью энергий электронов 5f- и 6d-оболочек, что делает возможным переход 5f-электронов на 6d-уровень в процессах химич. взаимодействия элементов. У. отличается высокой химич. активностью и реагирует со всеми элементами за исключением благородных газов. Для У. характерно образование интерметаллич. соединений со многими металлами (см. Урана сплавы). У. образует соединения с валентностью 2, 3, 4, 5 и 6. Наиболее устойчивы как в твердом состоянии, так и в растворах соединения 4- и 6-валентного У.

На воздухе при обычной темп-ре компактный У. медленно окисляется, покрываясь черной пленкой окиси, тормозящей, но не приостанавливающей коррозию. Выше 150° металл быстро окисляется. Растворимость кислорода в У. очень мала. В системе У. — кислород установлены шесть окислов: UO ; UO_2 ; U_4O_9 ; U_3O_7 ; U_3O_8 ; UO_3 . Для них характерны значительные области гомогенности (см. Урана окислы). UO_2 — основной окисел, тогда как UO_3 — амфотерно. UO_3 взаимодействует с водой с образованием ряда гидратов, из них важнейшие — диурановая кислота $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$ и урановая кислота H_2UO_4 . Со щелочами UO_3 образует соли этих кислот — уранаты. При растворении UO_3 в кислотах образуются соли двухзарядного катиона уранила UO_2^{2+} .

(напр., UO_2SO_4 и др.). У. образует также перекись, известную лишь в гидратированной форме $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и осаждаемую из р-ров солей уранила перекисью водорода. С фтором У. реагирует при комнатной темп-ре, с другими галогенами — при нагревании. Стабильность высших галогенидов падает от фторидов к иодидам. Среди фторидов важнейшие UF_6 (темп-ра сублим. $56,5^\circ$), используемый для разделения изотопов урана, и UF_4 (т. пл. 1030°), служащий исходным соединением для произ-ва У. Известны хлориды: UCl_6 , UCl_5 , UCl_4 и UCl_3 . С бромом и иодом У. образует только три- и тетрагалогениды. Все галогениды гигроскопичны и разлагаются водой с образованием оксигалогенидов UO_2F_2 , UO_2Cl_2 и др. (см. Урана галогениды).

Водород реагирует с порошкообразным У. при комнатной темп-ре, с компактным металлом — при $250\text{—}300^\circ$ с образованием гидрида UH_3 . Последний выше 430° разлагается. Гидрирование У. с последующим термическим разложением гидрида используется для получения порошка У. из компактного металла. Теплота образования UH_3 $\Delta H_{298}^\circ = -30,35$ ккал/моль. UH_3 обладает примерно той же активностью взаимодействия с различными элементами и соединениями, что и порошкообразный У. С тяжелыми изотопами водорода У. образует дейтерид UD_3 и тритид UT_3 , близкие по свойствам UH_3 .

Известны три нитрида У.: UN , U_2N_3 и UN_2 . Они получают взаимодействием У. или его гидрида с азотом или аммиаком. При $600\text{—}850^\circ$ продуктом реакции является U_2N_3 , термич. разложением к-рого при 1300° в вакууме получают монокристалл UN . Динитрид UN_2 может быть получен лишь при высоких давлениях азота (~ 126 атм). Из нитридов практич. значение имеет монокристалл UN как материал для изготовления ТВЭЛов. UN кристаллизуется в гранецентрированной кубич. решетке ($a = 4,890$ Å); плотн. $14,32$; т. пл. 2850° (при $2,5$ атм N_2); теплопроводность компактного UN (спеченные заготовки) $0,011$ кал/см·сек·град; теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -68,5$ ккал/моль.

В системе У.—углерод установлено три карбида: UC , U_2C_3 и UC_2 . Карбиды получают взаимодействием У. с углеродом или газообразными углеводородами (обычно метаном), а также по реакции между окислами У. и углеродом при высоких темп-рах. Монокарбид UC кристаллизуется в гранецентрированной кубич. решетке ($a = 4,951$ Å); плотн. $13,63$; т. пл. 2350° ; U_2C_3 — в объемноцентрированной кубич. решетке ($a = 8,088$ Å); плотн. $12,88$; ниже 1775° разлагается. Дикарбид UC_2 — в тетрагональной решетке ($a = 3,517$ Å, $c = 5,987$ Å), плотн. $11,68$, т. пл. $\sim 2475^\circ$. Наиболее изучены физич. свойства монокарбида У., являющегося перспективным материалом для изготовления ТВЭЛов. Теплопроводность UC $0,08$ кал/см·сек·град (60°); $0,05$ (265°); коэфф. термич. расширения $11,4 \cdot 10^{-6}$; твердость ок. 700 HV; $\Delta H_{298}^\circ = -21,7$ ккал/моль. В промышленной практике монокарбид получают нагреванием смеси $\text{UO}_2 + 3\text{C}$ в вакууме при $1800\text{—}1900^\circ$. Все карбиды У. пирофорны. В воде они разлагаются с выделением углеводородов и водорода.

В системе У.—кремний существует шесть силицидов: U_3Si ; U_2Si_2 ; USi ; U_2Si_3 ; USi_2 и USi_3 . Их получают синтезом из элементов. Термически наиболее устойчивы U_3Si_2 (т. пл. 1665° , решетка тетрагональная, плотн. $12,20$) и USi_2 (т. пл. 1700° , решетка объемноцентрированная тетрагональная, плотн. $8,98$). U_3Si устойчив до 930° . Он относительно медленно реагирует с водой и обладает пластичностью.

Известны три бориды: UB_2 , UB_4 и UB_{12} . Они получают прямым синтезом из элементов. Наиболее устойчив диборид UB_2 , плавящийся ок. 2440° . Диборид кристаллизуется в гексагональной решетке ($a = 3,136$ Å, $c = 3,988$ Å), плотн. $12,82$. Переплавленный диборид не окисляется на воздухе при обычной темп-ре, но окисляется при нагревании. Использование диборида У. в качестве высокотемп-ного ядерного горючего может быть эффективным в случае применения изотопа B^{12} , имеющего малое сечение захвата нейтронов. Синтезированы пять сульфидов У.: US , U_2S_3 , U_2S_5 , US_2 и US_3 . Они получают при действии сероводорода на порошок У. при $400\text{—}500^\circ$; взаимодействие паров серы с ураном; по реакции H_2S с UO_2 в присутствии угля при $1200\text{—}1300^\circ$. Значительный интерес для изготовления ТВЭЛов представляет моносulfид US , плавящийся при 2460° . US кристаллизуется в кубич. решетке ($a = 5,4840$ Å); плотн. $10,87$; уд. электросопротивление $(100 \pm 30) \cdot 10^{-6}$ ом·см; твердость 200 HV, давление пара $1,6 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. (при 2000°), $\Delta H_{298}^\circ = -90,0$ ккал/моль.

Вода медленно действует на компактный У. Скорость коррозии в кипящей воде $0,7\text{—}3$ мг/см²·час. Водяной пар реагирует с У. активнее, чем кислород. При 250° процесс протекает в основном по реакции: $7\text{U} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{UO}_2 + 4\text{UH}_3$.

Плавиковая к-та слабо действует на У., что объясняется образованием защитной пленки UF_4 ; разб. серная к-та ($10\text{—}30\%$ -ная) на холоду не реагирует с У., при нагревании скорость коррозии примерно такая же, как в воде; соляная к-та активно растворяет У., переходящий в раствор в виде ионов U^{3+} и U^{4+} . В азотной к-те любой концентрации У. растворяется с умеренной скоростью с образованием раствора уранилнитрата; фосфорная к-та концентрации 85% растворяет У. медленно на холоду, быстро — при нагревании с образованием раствора, содержащего кислый фосфат U(IV) . Органич. к-ты (муравьиная, уксусная, пропионовая) не реагируют с У. Водные р-ры щелочей слабо действуют на У. В присутствии перекиси водорода У. растворяется в щелочах с образованием растворимых надуратов натрия.

В нейтральных и кислых р-рах 6-валентный У. существует в виде UO_2^{2+} — иона уранила, окрашенного в желтый цвет. К хорошо растворимым солям уранила относятся нитрат $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, сульфат UO_2SO_4 , хлорид UO_2Cl_2 , фторид UO_2F_2 , ацетат $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Эти соли выделяются из р-ров в виде кристаллогидратов с различным числом молекул воды. Среди малорастворимых солей уранила, имеющих значение в технологии, следует назвать оксалат $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$, фосфаты UO_2HPO_4 , $\text{UO}_2\text{P}_2\text{O}_7$, уранилфосфат аммония $\text{UO}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$, уранилванадат натрия NaUO_2VO_4 , ферроцианид $(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Для иона уранила характерна склонность к образованию комплексных соединений. Так, известны комплексы с ионами фтора типа $[\text{UO}_2\text{F}_3]^-$, $[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$ и $[\text{UO}_2\text{F}_6]^{4-}$; нитратные комплексы $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ и $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$; сернокислые комплексы $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ и $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$; карбонатные комплексы $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ и $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ и др. Известно большое число комплексных соединений уранила с жирными и ароматич. к-тами и рядом других классов органич. соединений. При действии щелочей на р-ры солей уранила выделяются труднорастворимые желтые осадки диуратов типа $\text{Me}_2\text{U}_2\text{O}_7$ (моноураты Me_2UO_4 не выделяются из р-ров, они получают сплавлением окислов У. с щелочами). Известны полиураты, состав к-рых может быть выражен формулой $\text{Me}_2\text{U}_n\text{O}_{3n+1}$ (напр., $\text{Na}_2\text{U}_6\text{O}_{19}$).

Шестивалентный У. восстанавливается в кислых р-рах до U^{4+} железом, цинком, алюминием, гидросульфитом натрия, амальгамой натрия. Восстановительный потенциал UO_2^{2+}/U^{4+} в 1 М НСl 0,334 в, а в сервокислом р-ре 0,404 в. Следовательно, восстановление невозможно SO_2 или H_2S . Р-ры U^{4+} окрашены в зеленый цвет. Щелочи осаждают из них гидроксиды $UO(OH)_2$, плавиновая к-та — фторид $UF_4 \times 2,5H_2O$, щавелевая к-та — оксалат $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$. К малорастворимым солям U^{4+} относятся также карбонат и фосфат. Склонность к комплексообразованию у иона U^{4+} меньше, чем у ионов уранила. Однако известны комплексные галогениды (напр., KUF_5), сернокислые комплексы $[U(SO_4)_4]^{4-}$ и $[U(SO_4)_3]^{2-}$, фосфатные комплексы $[U(PO_4)_2]^{2-}$, оксалатные $[U(C_2O_4)_4]^{4-}$.

Аналитическое определение. Для качественного обнаружения У. применяют методы химического, люминесцентного, радиометрического и спектрального анализов. Химич. методы преим. основаны на образовании окрашенных соединений (напр., красно-бурая окраска соединения с ферроцианидом, желтая — с перекисью водорода, голубая — реактивом арсеназо). Весьма чувствительный люминесцентный метод основан на способности многих соединений У. под действием УФ-лучей давать желтовато-зеленоватое свечение. При количественном определении У. применяют для отделения его от других элементов осаждение малорастворимых соединений (диуранатов аммония или натрия, пероксида, осаждаемые органич. комплексов с оксихиналином, купферроном и др.); экстракцию органич. растворителями; хроматографию; электролиз водных и неводных р-ров. Количественное определение У. производят различными методами. Важнейшие из них: объемные методы, состоящие в восстановлении У (VI) до У (IV) с последующим титрованием р-рами окислителей; весовые методы — осаждение уранатов, пероксида, купферранатов У (IV), оксихинолята, оксалата и т. п. с последующей их прокалкой при 900—1000° и взвешиванием U_3O_8 ; полярографич. методы в растворе нитрата позволяют определить 10^{-7} — 10^{-8} г У.; многочисленные колориметрич. методы (напр., с H_2O_2 в щелочной среде, с реактивом арсеназо в присутствии ЭДТА, с дибензоилметаном, в виде роданидного комплекса и др.); люминесцентный метод, позволяющий определить при сплавлении с NaF до 10^{-11} г У.

Получение. Конечными продуктами переработки рудного сырья являются чистые химич. соединения, из к-рых получают металл. У. Руды У. обычно бедны (0,05—0,5%) U_3O_8 . Механич. методы обогащения (радиометрич. сортировка, разделение в тяжелых суспензиях, гравитационные методы, флотация) имеют ограниченное применение в обработке урановых руд и редко приводят к получению богатых концентратов. В основном используются гидрометаллургич. методы вскрытия, к-рым иногда предшествует обжиг. Рудный материал выщелачивают большей частью р-рами серной или азотной к-ты, или смесью этих к-т. Кроме того, в особенности для руд, содержащих вторичные минералы, применяют выщелачивание р-рами соды. При обработке руд и бедных концентратов растворы содержат лишь 0,5—2 г У в л. В этом случае для извлечения и концентрирования У. широко применяют сорбцию на ионообменных смолах или экстракцию органич. растворителями. (Для экстракции из сернокислых р-ров используют алкилфосфорные к-ты, амины). Из р-ров, полученных в результате концентрирования или обработки богатых концентратов, осаждают диуранаты аммония или натрия или гидроксид уранила. Всушенные или прокаленные осадки являются технич. (черновыми)

продуктами, служащими для получения чистых соединений У. (UF_4 , U_3O_8 или UO_2).

К чистоте У. предъявляются весьма высокие требования. Так, содержание примесей элементов с большим сечением захвата нейтронов (В, Cd, Li, РЗЭ и др.) не должно превышать стотысячных и миллионных долей процента. Для очистки исходные технич. продукты обычно растворяют в азотной к-те. Эффективным способом очистки является экстракция нитрата уранила органич. растворителями (трибутилфосфат, метилизобутилкетон). Из очищенных азотнокислых р-ров кристаллизуют уранилнитрат $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ или осаждают пероксид $UO_4 \cdot 2H_2O$, осторожной прокалкой к-рых получают UO_3 . Последнюю восстанавливают водородом до UO_2 , к-рую действием сухого HF при 430—600° переводят в UF_4 — основное исходное соединение для произ-ва металла. У. производят преим. восстановлением UF_4 кальцием или магнием. Выплавленные слитки переплавляют в вакууме и отливают заготовки необходимой формы, к-рые затем подвергают обработке давлением в нужные изделия.

Ограниченное применение имеют методы получения У. электролизом расплавленных сред и кальциетермич. восстановлением оксидов. Оба способа приводят к получению порошков, превращаемых в компактные заготовки плавкой или методом порошковой металлургии.

Применение. У. служит основным горючим в ядерных реакторах. В реакторах преим. используют металл. У., легированный и нелегированный. Однако в нек-рых типах реакторов применяют горючее в форме твердых соединений (напр., UO_2), а также водных р-ров соединений У. или жидкого сплава У. в другом металле (см. *Ядерное горючее, Ядерная энергия*).

Соли У. находят применение в фотографии, аналитич. химии, стекольной (окраска стекла в желто-зеленый цвет), произ-ве пигментов для высокотемп-рных глазурей.

Лит.: Вдовенко В. М., Химия урана и трансурановых элементов. М.—Л., 1960; Кац Дж., Рабинович Е., Химия урана, пер. с англ., М., 1954; Сиборт Г., Кац Дж., Химия актинидных элементов, пер. с англ., М., 1960; Липилина И. И., Уранил и его соединения. М.—Л., 1959; Исследования в области химии урана. Сб. статей, под ред. В. И. Спицына. М., 1961; Комплексные соединения урана. [Сб. под ред. И. И. Черняева]. М., 1964; Тананав И. В. (и др.), Химия фтористых соединений актинидов, М., 1963; Химия и технология фтористых соединений урана, М., 1961; Емельянов В. С., Евстюхин А. И., Металлургия ядерного горючего, М., 1964; Зеликман А. Н., Металлургия редкоземельных металлов тория и урана, М., 1961; Шевченко В. Б., Судариков В. Н., Технология урана, М., 1961; Харрингтон Ч., Рюэле А., Технология производства урана, пер. с англ., М., 1961; Стерлин Я. М., Металлургия урана, М., 1962; Холден А. Н., Физическое металловедение урана, пер. с англ., М., 1962; Сергеев Г. Я., Титова В. В., Борисов К. А., Металловедение урана и некоторых реакторных материалов, М., 1960.

А. Н. Зеликман.

УРАНА ГАЛОГЕНИДЫ — соединения урана различных валентностей с галогенами. С фтором уран образует фториды UF_3 , UF_4 , UF_5 и UF_6 , а также промежуточные соединения состава U_2F_9 и U_4F_{17} . С хлором — четыре соединения: UCl_3 , UCl_4 , UCl_5 , UCl_6 . Бром и иод образуют с ураном соединения только низших валентностей: UI_3 и UI_4 .

Трифторид урана UF_3 — ромбич. кристаллы красно-фиолетового цвета, $a = 7,179 \text{ \AA}$, $c = 7,345 \text{ \AA}$; плотн. 8,96; т. пл. 1495°; т. кип. ок. 2300°, стандартная теплота образования $\Delta H_{298} = -397 \text{ ккал/моль}$. На воздухе медленно, при нагревании быстро окисляется с образованием UO_2F_2 ; в воде труднорастворим и довольно инертен к кислотам, окислители переводят его в соединения уранила, кальций восстанавливает до урана. UF_3 образуется при восстановлении UF_4 газообразным водородом ок.

1000° при полном отсутствии следов кислорода и влаги.

Тетрафторид урана UF_4 — моноклинные кристаллы зеленого цвета, $a = 12,82 \text{ \AA}$, $b = 10,74 \text{ \AA}$, $c = 8,41 \text{ \AA}$; $\beta = 126^\circ 10'$; плотн. 6,7—6,9; т. пл. 1063° , т. кип. 1418° возгоняется в вакууме при 1000° , $\Delta H_{298}^\circ = -443 \text{ ккал/моль}$. UF_4 практически негигроскопичен, в воде слабо растворим (примерно, 0,1 г/л), в кислотах — лучше. В присутствии окислителей превращается в соединения уранила, с фторидами щелочных и щелочноземельных металлов образует комплексные соединения состава: $MeUF_5$; Me_2UF_6 ; Me_3UF_7 (где Me — щелочной металл). Известны также $(NH_4)_4UF_6$; KU_6F_{25} ; KU_3F_{13} ; KU_2F_9 и др. Образуется UF_4 при взаимодействии двуокиси урана с газообразными фторирующими реагентами, напр. фтористым водородом при $500\text{--}600^\circ$, а также при обоживании $UF_4 \cdot 2,5H_2O$ в атмосфере HF при 450° . UF_4 — основное сырье для получения металл. урана (восстановление UF_4 щелочными или щелочноземельными металлами, в основном Ca и Mg).

Пентафторид урана UF_5 — почти бесцветные тетрагональные кристаллы, $a = 6,512 \text{ \AA}$, $c = 4,463 \text{ \AA}$, плотн. 5,81; т. пл. ниже 400° ; $\Delta H_{298}^\circ = -488 \text{ ккал/моль}$. UF_5 гигроскопичен и очень реакционноспособен, при взаимодействии с водой образует соединения U(IV) и U(VI). Известны комплексные фториды 5-валентного урана: $MeUF_6$, Me_2UF_7 (Me — NH_4 и нек-рые щелочные металлы), а также $HUF_6 \cdot 2,5H_2O$, выделенный из конц. плавиковой к-ты. UF_5 образуется при взаимодействии UF_4 с газообразным UF_6 при $100\text{--}150^\circ$ или при действии на UF_4 фтором при $150\text{--}250^\circ$.

Известны промежуточные фториды U_2F_9 и U_4F_{17} . U_2F_9 — черные кубич. кристаллы, $a = 8,454 \text{ \AA}$; плотн. 7,06; $\Delta H_{298}^\circ = -934 \text{ ккал/моль}$; образуется при взаимодействии UF_4 и UF_6 ок. 200° . U_4F_{17} — вещество черного цвета, структура в общем сходна со структурой UF_4 (точно не установлена); плотн. 6,94; $\Delta H_{298}^\circ = -1820 \text{ ккал/моль}$; образуется при взаимодействии UF_4 и UF_6 ок. 300° . Промежуточные фториды менее гигроскопичны и менее реакционноспособны, чем UF_5 .

Гексафторид урана UF_6 — твердое, легколетучее вещество, образует бесцветные прозрачные ромбич. кристаллы, $a = 9,900 \text{ \AA}$, $b = 8,962 \text{ \AA}$, $c = 5,207 \text{ \AA}$; плотн. 5,06; т. пл. $64,5^\circ$, т. кип. $56,5^\circ$; $\Delta H_{298}^\circ = -517 \text{ ккал/моль}$. При атмосферном давлении возгоняется, при повышенном — плавится с образованием бесцветной подвижной жидкости с высокой плотностью ($\sim 3,66$). Энергично взаимодействует с водой, образуя UO_2F_2 и HF. В сухом виде вполне устойчив к кислороду и азоту; водородом и углеродом при нагревании восстанавливается до UF_4 . С насыщенными и ненасыщенными фтороуглеродами (полностью фторированными) образует устойчивые растворы. Активно реагирует с большинством металлов. UF_6 может быть получен различными путями, в частности взаимодействием UF_4 с фтором или др. фторирующими агентами (ClF_3 , ClF_5 и др.). Используется для разделения изотопов урана U^{235} и U^{238} диффузионным методом.

Трихлорид урана UCl_3 — гексагональные кристаллы, $a = 7,443 \text{ \AA}$, $c = 4,321 \text{ \AA}$; плотн. 5,35; т. пл. $842 \pm 5^\circ$, т. кип. 1780° ; $\Delta H_{298}^\circ = -213 \text{ ккал/моль}$. UCl_3 — сильный восстановитель, при растворении в воде и кислотах окисляется до U(IV) с выделением водорода. При термич. разложении в вакууме при $700\text{--}800^\circ$ образует UCl_5 , UCl_4 и, возможно, UCl_2 (в виде светлого вещества с металл. блеском).

Сообщалось, что в расплавах хлористых солей UCl_3 образует комплексные соединения K_2UCl_6 и K_2UCl_5 . Образуется UCl_3 при взаимодействии UH_3 с HCl при $250\text{--}300^\circ$ (оливково-зеленый) либо при восстановлении UCl_4 водородом (темно-красный).

Тетрахлорид урана UCl_4 — темно-зеленые тетрагональные кристаллы с металл. блеском, $a = 8,296 \text{ \AA}$, $c = 7,487 \text{ \AA}$; плотн. 4,87; т. пл. 590° , т. кип. 792° ; $\Delta H_{298}^\circ = -251 \text{ ккал/моль}$. Очень гигроскопичен, во влажном воздухе легко окисляется и гидролизует, растворим в воде и полярных органич. растворителях. Легко образует комплексные соединения как с нейтральными молекулами — типа $UCl_4 \cdot L_n$, где $L = NH_3$, CO $(NH_3)_2$ и ряд полярных органич. молекул, так и с анионами — типа Me_3UCl_4 (Me — щелочной металл). Известно много методов получения UCl_4 путем взаимодействия металл. U, его гидридов, окислов и др. соединений с различными хлорирующими агентами при нагревании, напр. по

реакции: $UO_2 + C + 2Cl_2 \xrightarrow{\sim 600^\circ} UCl_4 + CO_2$. Полученный продукт очищается возгонкой в вакууме при $550\text{--}600^\circ$.

Пентахлорид урана UCl_5 — красно-коричневый мелкокристаллич. порошок, плотн. 3,81; т. пл. ок. 320° ; $\Delta H_{298}^\circ = -262 \text{ ккал/моль}$. При нагревании разлагается на UCl_4 и UCl_6 , в вакууме диспропорционирует с образованием также UCl_4 и UCl_3 . Очень гигроскопичен, при растворении в воде образует соединения U(IV) и U(VI). Хорошо растворим в хлорсодержащих органич. растворителях; со спиртами, низшими эфирами, кетонами и др. вступает во взаимодействие. Известны комплексные соединения: $UCl_5 \cdot (C_2H_5)_3PO$, $UCl_5 \cdot PCl_5$, $UCl_5 \cdot SOCl_2$, а также $CsUCl_6$. Образуется UCl_5 как побочный продукт при получении UCl_4 , а также по реакции $2UCl_4 + Cl_2 \rightarrow 2UCl_5$ (при $520\text{--}550^\circ$).

Гексахлорид урана UCl_6 — темно-зеленые или черные гексагональные кристаллы, $a = 10,95 \text{ \AA}$, $c = 6,03 \text{ \AA}$; плотн. $\sim 3,5$; т. пл. 177° ; $\Delta H_{298}^\circ = -272,4 \text{ ккал/моль}$. Соединение крайне неустойчиво на воздухе в присутствии следов влаги, с водой бурно реагирует с образованием UO_2Cl_2 , в полностью хлорированных углеводородах, напр. CCl_4 , образует устойчивые растворы. При нагревании свыше 150° превращается в UCl_5 . Получают UCl_6 в результате разложения UCl_5 в вакууме (при $120\text{--}150^\circ$ и давления $\sim 1 \cdot 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$) на UCl_4 и UCl_6 и фракционной возгонкой последнего.

Трибромид урана UBr_3 — темно-красные, изоморфные с UCl_3 гексагональные кристаллы, $a = 7,926 \text{ \AA}$, $c = 4,432 \text{ \AA}$; плотн. 6,53; т. пл. 730° ; $\Delta H_{298}^\circ = -170 \text{ ккал/моль}$. Гигроскопичен, на воздухе и в растворах быстро окисляется; слабо растворим в полярных органич. растворителях.

Тетрабромид урана UBr_4 — кристаллы, коричневого цвета; плотн. 5,35; т. пл. 519° , т. кип. 761° (с разл.). Гигроскопичен, на воздухе окисляется, хорошо растворим в воде и полярных органич. растворителях. Известны комплексные соединения в расплавах бромидов щелочных и щелочноземельных металлов: Me_2UBr_6 , а также с аммиаком, напр. $UBr_4 \cdot nNH_3$. Бромиды по свойствам и методам получения сходны с аналогичными хлоридами UCl_3 и UCl_4 .

Триодид урана UI_3 — черные орторомбич. кристаллы, $a = 13,98 \text{ \AA}$, $b = 4,33 \text{ \AA}$, $c = 9,99 \text{ \AA}$; плотн. 6,76; т. пл. $\sim 680^\circ$, т. кип. ок. 1750° ; $\Delta H_{298}^\circ = -114,7 \text{ ккал/моль}$. Гигроскопичен, с водой бурно реагирует с выделением паров йода, коррозионно активен, при 800° разрушает даже стекло и фарфор.

Тетраиодид урана UJ_4 — черные игольчатые кристаллы; т. пл. ок. 506° ; т. кип. ок. 762° ; $\Delta H_{298}^\circ = -127$ ккал/моль. Более летуч, чем UJ_3 , очень гигроскопичен, легко превращается в UJ_3 с выделением J_2 , поэтому мало изучен. Иодиды урана получают прямым взаимодействием урана с иодом при 570° . UJ_4 используют для получения особо чистого урана в результате термич. разложения по реакции $UJ_4 \rightarrow U + 2J_2$ на раскаленной проволоке.

Кроме перечисленных выше соединений, имеется большой класс смешанных галогенидов 3- и 4-валентного урана общей формулы UX_nY_{4-n} и UX_nY_{3-n} , где X и Y — различные галогены. Смешанные соединения U (IV) были получены путем взаимодействия одновалентного галогенида U (III) с другим более тяжелым галогеном: $UX_3 + \frac{1}{2}Y_2 \rightarrow UX_3Y$ или при нагревании до высокой темп-ры смеси двух различных тетрагалогенидов. Смешанные галогениды U (III) получены термич. разложением или восстановлением смешанных тетрагалогенидов либо сплавлением двух тригалогенидов. Обычно смешанные соединения обладают промежуточными свойствами, характерными как для $UX_4(a)$, так и $UY_4(a)$.

Лит.: Кап. Дж., Рабинович Е., Химия урана, пер. с англ., М., 1954; Тананаев И. В. [и др.], Химия фтористых соединений актинидов, М., 1963; Sturgeon G. D., Pellsman R. A. [a. o.], Inorg. Chem., 1965, 4, № 5, 748; Bagnall K. W. [a. o.], J. Chem. Soc., 1965, № 10, 5217.

Г. Т. Болотова.

УРАНА ОКИСЛЫ — кислородные соединения урана, из к-рых важнейшие UO_2 , U_4O_9 , U_5O_{13} , U_3O_8 и UO_3 . В тонких пленках на металлах уране может образовываться твердый раствор монокарбида, нитрида и окиси урана $U(O, N, C)$, к-рый ранее приписывался за UO . В чистом состоянии UO не существует. Двоокись урана имеет заметную область гомогенности — UO_{2+x} , расширяющуюся с увеличением темп-ры ($UO_{2,005}$ при 300° , $UO_{2,125}$ при 600° , $UO_{2,25}$ при 1125° ; при охлаждении твердые р-ры распадаются на UO_2 и U_4O_9); структура типа CaF_2 , $a = 5,4703 \text{ \AA}$; плотн. 10,95; $\Delta H_{298}^\circ = -259,2$ ккал/моль; т. пл. 2700° (с разл. до $UO_{1,0}$). Двоокись урана растворяется при нагревании в конц. H_2PO_4 и конц. HNO_3 , на воздухе окисляется с образованием U_3O_8 ($80-250^\circ$) и U_5O_{13} ($>250^\circ$), выше 1500° фаза UO_{2+x} устойчива даже в окислительной атмосфере. Выше 1400° UO_2 испаряется без разложения. При 2500° давление пара $\sim 2,6$ мм рт. ст. Коричневый или черный порошок двоокиси получается восстановлением U_3O_8 или UO_3 выше 500° водородом или окисью углерода, термич. разложением $UO_2C_2O_4$ в восстановительной или инертной атмосфере.

U_4O_9 — вещество черного цвета с кубич. решеткой, $a = 21,77 \text{ \AA}$, плотн. 11,3; при 1125° обратимо превращается в UO_{2+x} . Химич. свойства U_4O_9 близки к свойствам UO_2 . Получается U_4O_9 нагреванием смеси UO_2 и U_3O_8 при 800° в запаянных ампулах. Соединение U_5O_{13+x} имеет область гомогенности $UO_{2,61}-UO_{2,657}$ при комнатной темп-ре и $UO_{2,61}-UO_{2,63}$ при 950° ; это — черный порошок с ромбич. решеткой, $a = 6,752 \text{ \AA}$, $b = 3,97 \text{ \AA}$, $c = 4,143 \text{ \AA}$; химич. свойства U_5O_{13} близки к свойствам U_3O_8 . Получается U_5O_{13} нагреванием смеси UO_2 и U_3O_8 при 800° , а также разложением U_2O_8 при $1000-1300^\circ$ на воздухе. Закись-окись урана U_3O_8 имеет узкую область гомогенности, темно-зеленого цвета, решетка ромбич., $a = 11,91 \text{ \AA}$, $b = 6,733 \text{ \AA}$, $c = 4,148 \text{ \AA}$; плотн. 8,34; $\Delta H_{298}^\circ = -853,7$ ккал/моль; при 400° обратимо превращается в гексагональную модификацию ($a = 6,812 \text{ \AA}$, $c = 4,141 \text{ \AA}$ при 400°), область гомогенности к-рой расширяется до $UO_{2,63}-UO_{2,667}$ при 950° . U_3O_8 растворяется при нагревании в конц. H_2SO_4 , H_3PO_4 и HNO_3 . При прокаливании на воздухе смесей U_3O_8

с окислами других металлов образуются двойные окислы и уранаты; начиная с 250° H_2 и CO восстанавливают U_3O_8 до UO_2 , кислородом U_3O_8 окисляется до трехокиси UO_3 ($PO_2 > 40 \text{ ат}$ $400-650^\circ$).

Трехокись урана UO_3 известна в виде 5 кристаллич. модификаций и аморфного состояния (А). Наиболее устойчива $\gamma-UO_3$, образующаяся при термич. разложении $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ или $UO_3 \cdot 2H_2O$, окислением U_3O_8 ($PO_2 = 100 \text{ ат}$, $650-700^\circ$); решетка моноклиническая, $b = a = 6,89 \text{ \AA}$, $c = 19,94 \text{ \AA}$, $\gamma = 90,34^\circ$; плотность 8,02; $\Delta H_{298}^\circ = -295,8$ ккал/моль; при 650° $\gamma-UO_3$ разлагается на воздухе до U_3O_8 . Химически наименее активная форма трехокиси $\varepsilon-UO_3$ получается окислением U_3O_8 озонном при $250-350^\circ$; структура триклинная, $a = 4,002 \text{ \AA}$, $b = 3,841 \text{ \AA}$, $c = 4,165 \text{ \AA}$; $\alpha = 98^\circ 17'$, $\beta = 90^\circ 33'$, $\gamma = 120^\circ 28'$; $\Delta H_{298}^\circ = -293,8$ ккал/моль. Кубич. $\delta-UO_3$, $a = 4,16 \text{ \AA}$; образуется при дегидратации $\beta-UO_2(OH)_2$ (375°). $\beta-UO_3$ может быть получена разложением $(NH_4)_2U_2O_7$ при 500° . Гексагональная $\alpha-UO_3$ ($a = 3,971 \text{ \AA}$, $c = 4,170 \text{ \AA}$) образуется как основная фаза в ряде процессов, но условия получения ее в чистом состоянии не установлены. Наиболее активная форма $UO_3(A)$ оранжевого цвета, $\Delta H_{298}^\circ = -292,4$ ккал/моль;

получается термич. разложением $UO_4 \cdot 2H_2O$ на воздухе (410°). Все модификации UO_3 растворяются в кислотах, давая соли уранила, со щелочами образуют уранаты, выше $500-650^\circ$ разлагаются на воздухе до U_3O_8 . При гидратации UO_3 могут быть получены (в зависимости от темп-ры, давления и модификации трехокиси) $UO_3 \cdot 2H_2O$, $\alpha-UO_2(OH)_2$ (наиболее устойчив) и $\beta-UO_2(OH)_2$. $\alpha-UO_2(OH)_2$ имеет ромбич. решетку, $a = 10,23 \text{ \AA}$, $b = 6,89 \text{ \AA}$, $c = 4,28 \text{ \AA}$. Условия образования ряда других гидратов и их модификаций надежно не установлены. Другие У. о. (α - и $\beta-U_3O_7$, U_2O_5 , $UO_{2,9}$) метастабильны и при высоких темп-рах необратимо распадаются на U_4O_9 , U_5O_{13} и U_3O_8 .

Перекись урана существует лишь в гидратированной форме: $UO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 4; 3; 2; 0,5$). Гидраты перекиси осаждаются перекисью водорода из слабых кислотных р-ров солей уранила. Выше 150° разлагаются с потерей воды и кислорода, давая при 410° UO_3 (А). Цвет осадков $UO_4 \cdot nH_2O$ — желтый. Структура $UO_4 \cdot nH_2O$ ромбическая ($a = 8,74 \text{ \AA}$, $b = 6,50 \text{ \AA}$, $c = 4,21 \text{ \AA}$), плотн. 4,66.

У. о. являются полупродуктами при синтезе других соединений урана, UO_2 используется как материал для тепловыделяющих элементов.

Лит.: Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 8-20 авг. 1955 г., т. 7, М., 1958, с. 482; Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958, [т. 7], М., 1959, с. 506 (Избр. докл. иностр. ученых); Рачев В. В. [и др.], ДАН СССР, 1964, 159, № 6, 1371; Вилдавский Л. М. [и др.], там же, 1964, 154, № 6, 1371; Thermodynamic and transport properties of uranium dioxide and related phases, Vienna, 1965.

Л. М. Ковба.

УРАНА СПЛАВЫ — сплавы на основе U. Металлич. уран при комнатной темп-ре обладает ромбич. структурой с ярко выраженными ковалентными связями и имеет сравнительно низкие механич. и физико-химич. свойства. Особенно неблагоприятной характеристикой урана является сильная анизотропия термич. расширения, приводящая при наличии в нелегированном металле крупнозернистой структуры к значительным искажениям формы и размеров изделий в условиях воздействия нейтронного облучения и термич. циклов. С целью получения более высоких физико-механич. характеристик в ядерной технике широко используют У. с. Легирование урана основывается на его способности образовывать с другими элементами твердые р-ры или химич. соединения.

Из трех модификаций урана — α , β и γ (температуры полиморфных превращений: 661 и 769°, т. пл. 1130°), наибольшей способностью к образованию твердых р-ров обладает γ -фаза, имеющая характерную для целого ряда переходных металлов структуру объемноцентрированного куба ($a=3,532$ Å при 772°). Наиболее высокой растворимостью в γ -U обладают его ближайшие аналоги — нептуний и плутоний, а также некие переходные металлы IV—VI гр. Максимальная растворимость ряда элементов в γ -U приведена в таблице.

Группа	Актиниды		IVb		Vb		VIb	
Элемент	Np	Pu	Ti	Zr	V	Nb	Cr	Mo
Максимальная растворимость, %	100	100	100	100	12	100	4—5	40

Растворимость элементов в α - и β -модификациях значительно меньше, чем в γ -U, и, как правило, не превышает 1 ат.%. Исключение составляют нептуний и плутоний, обладающие значительной растворимостью также и в α - и β -U.

В сплавах, содержащих более 15 ат.% Mo или Nb, состояние γ -фазы может быть зафиксировано путем закалки или даже сравнительно медленного охлаждения (в зависимости от содержания легирующего элемента) при комнатной температуре. Сплавы на основе γ -U, напр. с 9—12 вес. % (20—25 ат.%) Mo, обладают хорошими физико-химич. характеристиками и находят применение в качестве ядерного горючего. Однако достаточно высокая степень легирования требует использования обогащенного урана, что повышает экономич. затраты. При меньшем содержании Mo и Nb, а также при легировании другими элементами сплавы, в зависимости от содержания легирующего элемента и скорости их охлаждения из γ -фазы, испытывают или распад на две фазы (основной из которых является α), или мартенситное превращение с образованием структуры, промежуточных по своей природе между α и γ .

Сравнительно небольшие добавки легирующих элементов групп IVb — VIb, а также неких элементов других групп (Fe, Al, Si и др.) оказывают существенное влияние на кинетику фазовых превращений урана, обеспечивая возможность получения путем надлежащей термич. обработки мелкозернистой кристаллич. структуры α -фазы, обладающей значительно более высокими физико-механич. свойствами, в частности большей стабильностью под облучением, по сравнению с нелегированным ураном. Сплавы на основе α -U широко используются в ядерной технике.

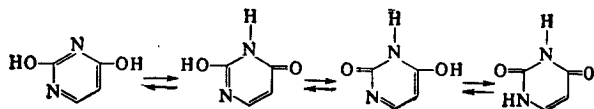
Со многими элементами уран образует химич. соединения. Способность к образованию химич. соединений возрастает с увеличением различия в электронной структуре этих элементов по отношению к урану. Она зависит также от ряда других факторов, в частности от разницы в размерах атомов и в температурах плавления, поскольку при достаточно большой разнице в указанных величинах наблюдается несмешиваемость компонентов в жидком состоянии, и химич. соединения не образуются (щелочные и щелочноземельные металлы). Уран не образует устойчивых до температур плавления химич. соединений также с переходными металлами III — VI групп (включая лантаниды и актиниды). Однако в ряде систем, напр. с Ti, Zr, Mo, Np и Pu, образуются промежуточные фазы, испытывающие в области высоких температур превращения с образованием твердых р-ров на основе γ -фазы. С переходными металлами VII — VIII групп уран образует ряд устойчивых химич. соединений.

Наиболее прочные соединения, обладающие темп-рой

плавления до 1500° и выше, уран образует с элементами главных подгрупп периодич. системы. Эти соединения, в т. ч. окислы, карбиды, нитриды, сульфиды, бериллиды и др., находят применение в качестве горючего в высокотемпературных ядерных реакторах.

Лит.: Сергеев Г. Я. [и др.], *Металловедение урана и некоторых реакторных материалов*, М., 1960; Холден А. Н., *Физическое металловедение урана*, пер. с англ., М., 1962; Емельянов В. С., Евстихин А. И., *Металлургия ядерного горючего*, М., 1964. Н. Т. Чеботарев.

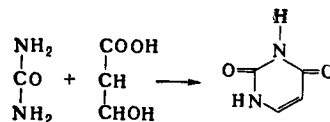
УРАЦИЛ (2,6-диоксипиримидин; 2,6-пиримидин-дион) $C_4H_4N_2O_2$, мол. в. 112,09 — одно из природных *пиримидиновых оснований*, бесцветные кристаллы, т. пл. 335° (с разл.); плохо растворим в воде (лучше в горячей), щелочах и спирте, нерастворим в эфире; pK 9,45. У. обладает характерным спектром поглощения УФ-лучей: при pH 2,0 имеет максимум при 259 м.мк и минимум при 227 м.мк; при pH 12 — максимум при 284 м.мк и минимум при 241 м.мк.



У. существует в нескольких реакционно-способных формах: У. имеет только одну константу диссоциации, т. к. енолизация в положении 2 препятствует енолизации в положении 4, и наоборот. С металлами У. способен образовывать соли со связями кислород — металл и азот — металл. Оксигруппа У. в положениях 2 и 6 может быть замещена хлором действием $POCl_3$ или PCl_5 . О-ацилирование У. проходит в жестких условиях; полученные ацилпроизводные легко гидролизуются. При галогенировании У. вначале происходит замещение в положении 5, а затем присоединение по двойной связи. Алкилирование У. алкилгалогенидами, диметилсульфатом, диазометаном приводит гл. обр. к образованию N-алкилпроизводных лактамной формы. Гидразин расщепляет У. до пиразолона и мочевины; при взаимодействии У. с $KMnO_4$ образуются оксалуравовая к-та и CO_2 . Формальдегид реагирует с производными У., давая 5-оксиметильные или в присутствии HCl 5-хлорметильные производные. При нагревании У. с P_2S_5 образуется 2,6-димеркаптопиримидин. У. гидрируется по двойной связи в положении 4—5 в присутствии платинового или палладиевого катализатора.

У. можно определить хроматографически, а также цветной реакцией бромированного У. с мышьяково-вольфрамовой к-той. Этой реакцией пользуются для количественного определения У. Количественно У. можно также определить спектрофотометрич. методом и осаждением в виде пурпурного осадка Ва-соли диауровой к-ты после ее обработки 30%-ной H_2O_2 и конц. HCl.

У. содержится в незначительных количествах в животных и растительных тканях, входит в состав многих природных соединений (нуклеозидов, нуклеотидов и нуклеиновых к-т), находит применение в синтезах физиологически активных препаратов (допан, 5-фторурацил). Синтетич. У. может быть получен конденсацией мочевины с яблочной к-той в присутствии олеума:



Лит.: Кеннер Г., Тодд А., в кн.: *Гетероциклические соединения*, под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 6, М., 1960, с. 195; Рочетков Н. К., Торгов И. В., Ботвинник М. М., *Химия природных соединений*, М., 1961.

О. Н. Чупахин

УРЕАЗА (карбамид-амидогидролаза) — фермент, катализирующий гидролитич. расщепление мочевины:



У. (шифр 3.5.1.5, см. *Номенклатура и классификация ферментов*) — первый фермент, выделенный в кристаллич. виде (Самнер, 1926) из соевых бобов. Кристаллич. У. — глобулярный белок с мол. в. 483 000 и изoeлектрич. точкой pI 5,0—5,1; pH -оптимум фермента 7,0; *Михаэлиса константа* для мочевины, K_m $3 \cdot 10^{-3}$ M при pH 7,0 и 25°; молекулярная активность $4,66 \cdot 10^6$ мин.⁻¹. У. обладает абс. субстратной специфичностью; ионы Ag, Hg, Cu подавляют ее активность даже в мизерных количествах. Ингибиторами У. являются также *n*-хлормеркурибензоат, F⁻ и тиомочевина.

У. широко распространена среди бактерий, а также в семенах бобовых и грибах. У млекопитающих этот фермент обнаружен только в слизистой оболочке желудка и, по-видимому, не играет существенной роли в азотистом обмене. Препараты У. применяют в клинич. условиях для определения содержания мочевины в крови больных (по количеству выделяющегося под действием У. аммиака).

Лит.: The enzymes, ed. P. D. Boyer [a. o.], т. 4, N. Y., 1960, p. 247. В. Б. Смирнов.

УРЕИДЫ — *N*-ацилпроизводные мочевины, $\text{RСО}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ — кристаллические высоко-

плавкие вещества. У. получают действием хлорангидридов, ангидридов и сложных эфиров карбоновых кислот на мочевины. Простейшими представителями являются формилмочевина HCONHCONH_2 (т. пл. 168°); ацетилмочевина $\text{CH}_3\text{CONHCONH}_2$ — шелковистые иглы (т. пл. 218°); *N*, *N'*-диацетилмочевина $\text{CH}_3\text{CONHCONHCOCH}_3$ (т. пл. 153°). При взаимодействии мочевины с двухосновными *k*-тами образуются У. двух типов: кислые У. — уреидокислоты, или ур-овые кислоты, $\text{NH}_2\text{CONHCO}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, напр. оксалуровая кислота $\text{NH}_2\text{CONHCOCOOH}$;

и средние У. $\text{OS} \begin{smallmatrix} \text{NHCO} \\ \text{NHCO} \end{smallmatrix} (\text{CH}_2)_n$, напр. парабановая кислота (т. пл. 243°), барбитуровая кислота, аллоксан.

К классу У. относят также производные мочевины и окси- и альдегидокислот, напр. гидантоиновая кислота $\text{NH}_2\text{CONHCH}_2\text{COOH}$, гидантоин



Циклич. У. образуют с основаниями солеобразные соединения, что связано с их таутомерией (амидного типа). При гидролизе У. легко расщепляются до углекислого газа и аммиака. У. нек-рых бромзамещенных *k*-т (*адалин*, *бромурал*), а также циклич. У. типа *барбитуратов* применяют как снотворные средства.

К. А. Вилевич.

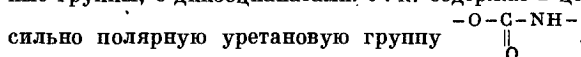
УРЕТАН (этиловый эфир карбаминовой кислоты) $\text{H}_2\text{NCOOS}_2\text{H}_5$, мол. в. 89,09 — бесцветные кристаллы, без запаха, легко растворимы в воде и спирте; т. пл. 48—51°. При нагревании с *p*-ром едкой щелочи У. разлагается с выделением аммиака. Количественно У. определяют по Кьельдалю. У. получают при взаимо-

действии этилового эфира хлоругольной *k*-ты с водным *p*-ром NH_3 или этилового спирта с $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ при нагревании и под давлением.

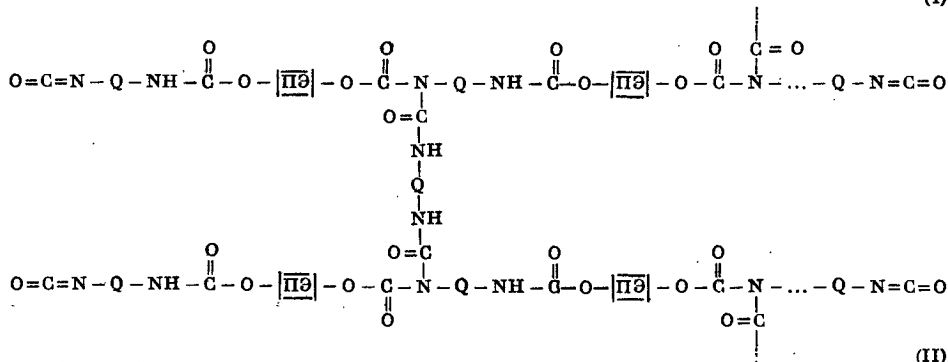
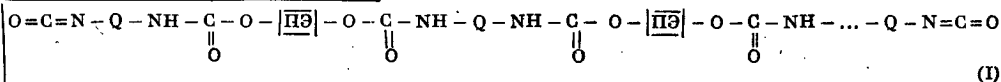
У. применяют как снотворное, как успокаивающее при психич. заболеваниях и противосудорожное при коклюше. В последнее время предложен для лечения хронич. лейкозов.

Лит.: М а ш к о в с к и й М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960. В. А. Засосов.

УРЕТАНОВЫЕ КАУЧУКИ — продукты конденсации полиэфиров, имеющих концевые гидроксильные группы, с диизоцианатами. У. к. содержат в цепи



сильно полярную уретановую группу. По химич. составу У. к. можно разбить на два основных класса: 1) на основе сложных полиэфиров; 2) на основе простых полиэфиров. Исходные продукты для получения У. к. — дикарбоновые *k*-ты (гл. обр. адипиновая), гликоли (этилен-, пропилен- и различные полиалкиленгликоли) и диизоцианаты. В качестве последних используют производные ароматич. соединений, как более реакционноспособные и менее токсичные, напр. 1,5-нафтиленидиизоцианат. Возможно получение У. к. линейной (I) и сшитой (II) структур: где ПЭ — остаток полиэфира, О — ароматический радикал.



За рубежом выпускают У. к. на основе сложных и простых эфиров; к первой группе относят вулколаны, урепаны (ФРГ), вулкапрены, кемигам (Англия), джентан S (США) и ко второй — адипрены B и C (США).

При синтезе У. к. первой группы, за исключением каучуков новых типов джентана S и урепанов, не удается отделить стадию получения каучука от стадии вулканизации и поэтому конечным продуктом является вулканизат. У. к. типа джентана S, урепанов и адипренов получают в виде каучукоподобных полимеров. «Сшитые» У. к. типа вулколанов имеют плотн. 1,26 г/см³, нерастворимы в обычных растворителях. Адипрен C имеет плотн. 1,07 г/см³, растворим в тетрагидрофуране, метилэтилкетоне и диметилформамиде, набухает в хлорированных растворителях и нефтяных углеводородах. Мол. вес У. к. 25 000—50 000. У. к., кроме адипрена C, способны кристаллизоваться, причем кристаллизация начинается при значительно меньших удлинениях, чем у других каучуков. Рентгенограмма сильно растянутого У. к. аналогична рентгенограмме натурального каучука. У. к. принадлежит к жестким типам каучуков: вязкость по Муни 50—100.

В ароматич. растворителях У. к. набухают меньше, чем *бутадиен-нитрильные каучуки* с высоким содер-

жанием акрилонитрила. Теплостойкость У. к. не превышает 120—130°; морозостойкость зависит от типа каучука; У. к. типа вулколлана имеют морозостойкость до -30°, адипрена С до -60°.

По способам переработки У. к. можно разделить на две группы: литьевые и вальцевые. У. к. типа вулколланов принадлежат к литьевым каучукам, к-рые не совмещаются с другими каучуками и ингредиентами резиновых смесей и не могут обрабатываться на обычном оборудовании резиновых заводов. У. к. типа джентана S, урепанов, адипрены можно перерабатывать на вальцах, резиносмесителях, каландрах, шприц-машинах; они совмещаются с наполнителями, мягчителями и др. ингредиентами; вулканизация осуществляется с помощью диизоцианатов и перекисей органич. соединений (дикумила, диизопренилбензола и др.). Адипрен С, являющийся единственным У. к., содержащим ненасыщенные звенья, может вулканизироваться с помощью серы и обычных ускорителей вулканизации — *каптакса*, *альтакса*. При использовании диизоцианатов смеси имеют большую склонность к подвулканизации и плохую стабильность при хранении; перекисные и серные смеси достаточно стабильны при хранении и имеют удовлетворительную стойкость к подвулканизации. Существенный недостаток У. к. — отсутствие клейкости.

В смесях на основе новых типов У. к. рекомендуется применение наполнителей. Особенно необходимо их использование для адипрена С, т. к. предел прочности при разрыве ненаполненных серных и перекисных резин на его основе всего 100—200 кг/см². В качестве активных наполнителей применяют различные типы *саж*, а также *кумароновую смолу*, *двуокись кремния*, мел и др. Наиболее эффективными *пластификаторами* для У. к. являются сложные эфиры — диоктилфталат, трифенилфосфат и др., а также ароматизированные масла.

Вулканизаты на основе У. к. характеризуются высокими прочностными и эластич. свойствами, хорошим сопротивлением раздиру, образованию и разрастанию трещин, исключительной (лучшей, чем у вулканизатов всех других типов каучуков) износостойкостью. В зависимости от природы исходных продуктов и рецептуры смесей свойства резин из У. к. могут изменяться в значительных пределах: предел прочности при разрыве 300—500 кг/см², твердость 50—90, относительное удлинение 400—700%, модуль при трехкратном удлинении 50—250 кг/см², эластичность 50—70% при 20°, сопротивление раздиру 50—175 кг/см. У. к. характеризуются высокой стойкостью к действию кислорода, озона, света, ионизирующих излучений, имеют низкую газопроницаемость. Резины из У. к. обладают большой стойкостью к действию масел, топлив, бензина, ароматич. и алифатич. углеводов.

Существенным недостатком резин из У. к. является их плохая стойкость к действию воды, к-т и щелочей, особенно при повышенной температуре. Наилучшую водостойкость из всех типов У. к. имеет адипрен С.

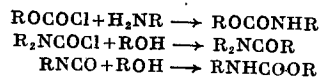
У. к. могут получаться также в виде низкомолекулярных (жидких) каучуков, способных вулканизоваться с образованием твердых эластичных резин с высокими механич. свойствами. Жидкие У. к. выпускают под марками адипрены (США и др. Адипрен L получают при взаимодействии политетраметилэфирагликоля с толуилдидиизоцианатом. Адипрен L — очень вязкая жидкость, плотн. 1,07, средний мол. в. 2000, вязкость 160—190 пуаз при 29°; насыщенное соединение, хорошо растворимое в ароматич. углеводородах, сложных эфирах, хлорсодержащих веществах. Вулканизуют адипрен L диаминными и полигликолями. Введение наполнителей не

увеличивает прочность резин на его основе, а только повышает модули и твердость; адипрен L хорошо совмещается с эпоксидными смолами. Резины из адипрена L имеют предел прочности при разрыве 175—350 кг/см², твердость 60—100, хорошую стойкость к действию кислорода, озона, топлив, смазочных масел и нек-рых классов растворителей. Основные недостатки жидких У. к. — нестойкость к действию воды, вследствие чего их нужно хранить в условиях полной герметичности.

Литьевые У. к. типа вулколланов можно применять как конструкционный материал в машиностроении, в автомобильной, нефтяной, угольной и др. отраслях пром-сти. Путем обработки на металлообрабатывающих станках или с помощью отливки в формах из вулколланов могут быть получены масло- и бензостойкие уплотнители, прокладки, амортизаторы, диафрагмы, приводные ремни и др. Для получения покрытий для кабелей применяют метод макания. На основе новейших марок У. к., кроме большинства перечисленных выше изделий, могут быть изготовлены транспортные ленты, костюмы для защиты от радиоактивных излучений, шины и др. изделия. Жидкие У. к. применяют для изготовления различных изделий методом литья, нанесения декоративных и защитных покрытий распылением. Широкое применение У. к. ограничивается их высокой стоимостью.

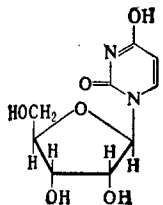
Лит.: Каучуки специального назначения. [Сб. обзорных статей], под ред. И. В. Гармонова, М., 1961, с. 121; Л и т в и н О. В., Основы технологии синтеза каучуков, 2 изд., М., 1964, с. 573. А. К. Никитин.

УРЕТАНЫ (карбаматы) — эфиры карбаминовой кислоты общей ф-лы NH_2COOR — бесцветные кристаллич. вещества, перегоняющиеся без разложения; метилуретан, т. пл. 52°; т. кип. 177°; этилуретан, часто называемый просто уретаном, т. пл. 49°, т. кип. 184°; изобутилуретан, т. пл. 67°, т. кип. 206—207° и др. У. растворимы в органич. растворителях, низшие У. (до C_3) хорошо растворимы в воде. 100 мл H_2O растворяют: 217 г метилуретана (11°), 100 г этилуретана (25°). У. разлагаются при действии щелочей и конц. кислот, с NH_3 образуют мочевины. К У. относят также эфиры $\text{NH}_2\text{CONH}_2 + \text{ROH} \rightarrow \text{NH}_2\text{COOR}$ и $\text{NH}_2 + \text{ClCOOR} \rightarrow \text{NH}_2\text{COOR}$ I (N-алкил- и N,N-диалкилкарбаматы) и их сернистые аналоги (см. Тиокарбаминные кислоты). У. обычно получают нагреванием мочевины со спиртами или взаимодействием хлоркарбонатов с NH_3 (I); а также взаимодействием спиртов с карбамоилхлоридом и изоциановой к-той (II). Аналогично получают N-алкил- и N,N-диалкил-У., напр.:



Последняя реакция имеет большое практич. значение: образующиеся У. служат для идентификации спиртов и фенолов; в пром-сти взаимодействием диизоцианатов с гликолями получают *полиуретаны*. Среди У. найдено много физиологически активных соединений; так, этилуретан и изоамилуретан — успокаивающие и снотворные средства; фенилуретан обладает жаропонижающим действием; N-3-хлорфенилпропилуретан применяют как гербицид; нек-рые У. хорошие инсектициды. У. и их производные используют в органич. синтезе; так, нитрозоэтилуретан служит для получения *диазометана* и т. д. В. Н. Фросин.

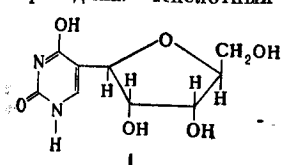
УРИДИН (3-β-D-рибофуранозилурацил, урацил-рибозид) $C_9H_{12}N_2O_6$, мол. вес 244,2 — природный нуклеозид, производное урацила и рибозы, составная часть нуклеиновых к-т, нуклеотидов (см. *Уридин-фосфорные кислоты*). У. — бесцветные кристаллы (из водного спирта), т. пл. 163,5–166°, $[\alpha]_D^{16} = +9,6^\circ$ (H_2O), pK_{a1} 9,17, pK_{a2} 12,54; растворим в воде (лучше в горячей), незначительно растворим в спирте, нерастворим в эфире. Растворы У. поглощают УФ-свет: $\lambda_{\text{макс}}$ 262 мкм при pH 1–7 и 11–12; коэфф. молярной экстинкции $\epsilon_{\text{макс}} \cdot 10^{-3}$ при этих pH соответственно равны 10,1 и 7,45; $\epsilon_{260} \cdot 10^{-3}$ 9,95 и 7,36.



У. обладает свойствами слабой к-ты за счет ионизации енольного водорода. Химич. свойства У. связаны со свойствами урацила и рибозы: восстанавливается до 4,5-дигидроуридина, из к-рого при кислотном гидролизе освобождается рибоза; превращается в 5-нитроуридин и 5-бромид уридина без потери углевода; окисляется подной к-той по рибозному остатку; образует обратный комплекс; гидролиз расщепляет пиримидиновое кольцо с образованием пиразолона и рибозилмочевины; в отличие от урацила, не вступает во взаимодействие с диазобензолсульфокислотой. Идентификацию и количественное определение У. производят хроматографич. и спектрофотометрич. методами. Цветные реакции на рибозу проводят после восстановления или бромирования У.

У. получают гидролизом рибонуклеиновой к-ты с последующим выделением его из смеси ионообменной хроматографией. Синтетически У. можно получить из триацетилрибофуранозилбромид и 2,6-дизоксипиримидина. Кислотный гидролиз образующегося ацилнуклеозида приводит к У. Уридин также можно получить конденсацией бензоилированного рибофуранозиламина с β-этоксид-N-этоксикарбонил-акриламидом с последующим дебензоилированием.

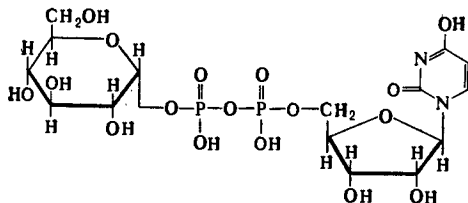
У. получают гидролизом рибонуклеиновой к-ты с последующим выделением его из смеси ионообменной хроматографией. Синтетически У. можно получить из триацетилрибофуранозилбромид и 2,6-дизоксипиримидина. Кислотный гидролиз образующегося ацилнуклеозида приводит к У. Уридин также можно получить конденсацией бензоилированного рибофуранозиламина с β-этоксид-N-этоксикарбонил-акриламидом с последующим дебензоилированием.



Из рибонуклеиновой к-ты выделен изомер У. — псевдоуридин (I), в к-ром урацил и рибоза соединены С–С-связью. Псевдоуридин имеет $\lambda_{\text{макс}}$ 262 мкм при pH 7; 286 мкм при pH 12; выделен также с п-ного уридин, содержащий вместо рибозы D-арабинозу.

Лит. см. *Уридинфосфорные кислоты*. Л. Н. Боброва.

УРИДИНДИФОСФАТГЛЮКОЗА (УДФГ), мол. в. 566,31, $C_{15}H_{24}N_2P_2O_{17}$, — производное уридиндифос-



фторной к-ты (см. *Уридинфосфорные кислоты*), к к-рой присоединена глюкоза в виде α-глюкопиранозы.

У. — бесцветный аморфный порошок, растворима в воде; щелочные и щелочноземельные соли У. также растворимы в воде. Ва-соль У. частично осаждается из водных р-ров спиртом; с Pb и Hg образует малорастворимые соли, ртутная соль растворима в р-ре ацетата аммония; Li-соль растворяется в метаноле, нерастворима в ацетоне.

У. очень нестойка; при мягком кислотном гидролизе (5 мин., 0,01 н. к-та, 100°) распадается на глюкозу и уридиндифосфат; дальнейший гидролиз (15 мин., 1 н. HCl, 100°) приводит к отщеплению 1 моля неорганич. фосфата и образованию уридинмонофосфата. В 0,01 н. NaOH при нагревании в течение нескольких минут У. разрушается, образуя уридинмонофосфат и циклич. 1,2-фосфат глюкозы. Замещение OH-группы у второго углеродного атома глюкозы повышает устойчивость соединения к щелочному гидролизу.

Идентификация У. производится определением уридина, фосфора и глюкозы различными цветными реакциями, хроматографией на бумаге, исследованием в УФ- и ИК-свете. При потенциометрич. титровании У. выявляются 2 гидроксила в остатках фосфорной к-ты.

Количество У. определяют по оптич. плотностям в УФ-свете, а также энзиматич. методами, используя УДФГ-пирофосфорилазу и УДФГ-дегидрогеназу.

У. может быть получена биологич. синтезом из уридинтрифосфата и глюкозо-1-фосфата с участием фермента УДФГ-пирофосфорилазы. Химич. синтез У. осуществляется конденсацией производных уридинмонофосфата (напр., уридин-5-фосфамидата или уридин-5'-фосфоморфолидата) и α-глюкозо-1-фосфата.

В организмах животных, растений и в микроорганизмах У. участвует в углеводном обмене, синтезе моно-, олиго- и полисахаридов, гликозидов (см. *Обмен веществ*). Через стадии образования У. идет окисление глюкозы до глюконовой к-ты, эпимеризация глюкозы в галактозу.

Лит. см. при ст. *Уридинфосфорные кислоты*.

Л. Н. Боброва.

УРИДИНОВЫЕ КОФЕРМЕНТЫ — коферменты, являющиеся производными уридиндифосфорной к-ты (см. *Уридинфосфорные кислоты*). В структурном отношении У. к. представляют собой уридиндифосфорную к-ту, соединенную фосфоэфирной связью с остатком сахара, напр. глюкозы (см. *Уридиндифосфатглюкоза*), галактозы, глюконовой к-ты и др., в связи с чем У. к. наз. также уридиндифосфатсахарами (УДФ-сахарами). У. к. хорошо растворимы в воде, с щелочными металлами образуют соли, нерастворимые в органич. растворителях, обладают максимумом поглощения при 260 мкм, характерным для всех уридиновых нуклеотидов.

Количество У. к. определяют после их выделения специфич. реакциями на сахара или уридин, или определением их коферментной активности в соответствующих ферментативных процессах.

В организме У. к. образуются в результате ферментативного взаимодействия уридинтрифосфорной к-ты (УТФ) с фосфатами сахаров по ур-нию:

УТФ + сахар-1-фосфат → УДФ-сахар + пирофосфат

Синтетически У. к. могут быть получены конденсацией пиридиневой соли уридинмонофосфорной к-ты с фосфатом соответствующего сахара в присутствии дициклогексилкарбодиимида.

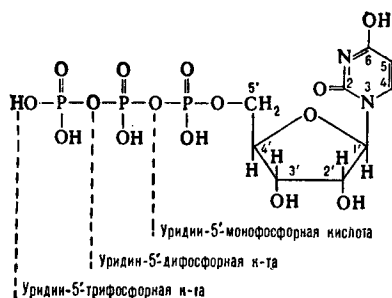
УДФ-сахара содержатся в различных животных и растительных тканях, а также в микроорганизмах, из к-рых они могут быть выделены экстракцией горячей водой с последующим разделением путем хроматографии на анионообменных смолах.

У. к. играют важную роль в обмене углеводов, являясь коферментами многих важнейших реакций в метаболизме этого класса соединений, в частности в изомеризации галактозы в глюкозу (см. *Изомеразы*) и в окислении глюкозы до глюконовой к-ты, а также в биосинтезе ди-, олиго- и полисахаридов, где У. к. являются донорами гликозильных остатков. Так, напр., биосинтез лактозы в организме осуществляется путем ферментативного переноса остатка галактозы от УДФ-галактозы на глюкозо-1-фосфат. Аналогичную роль УДФ-сахара играют в биосинтезе сахарозы,

гиалуроновой к-ты, гепарина, гликогена и мукополисахаридов.

Лит.: Пасхина Т. С., Усп. биол. химии, 1958, 3, 227; The enzymes, ed. P. D. Boyer [a. o.], v. 2, 2 ed., N. Y.—L., 1960, p. 39.

УРИДИНФОСФОРНЫЕ КИСЛОТЫ — природные нуклеотиды, содержащие остатки урацила, рибозы и фосфорной к-ты. По степени фосфорилирования различают: уридинмонофосфорные кислоты (УМФ) $C_9H_{15}N_2PO_9$, мол. в. 324,19; уридиндифосфорную кислоту (УДФ) $C_9H_{14}N_2P_2O_{12}$, мол. вес 404,17; уридинтрифосфорную кислоту (УТФ) $C_9H_{15}N_2P_3O_{15}$, мол. вес 484,15.



В большинстве У. к. фосфорная к-та присоединена к 5-му углеродному атому пентозы; у уридинмонофосфорной к-ты наряду с УМФ-5' известны изомерные уридин-2'- и 3'-монофосфорные к-ты, образующиеся при химическом и ферментативном гидролизе нуклеиновых к-т.

У. к. — бесцветные продукты, хорошо растворимы в воде; образуют соли щелочных металлов, к-рые растворимы в воде, плохо — в спирте, нерастворимы в органич. растворителях; с водой соли У. к. образуют кристаллогидраты. Растворимость в воде солей У. к. щелочноземельных металлов уменьшается с увеличением степени фосфорилирования. У. к. сильно поглощают УФ-лучи. Нек-рые физич. и спектральные свойства У. к. приведены в таблице.

Наименование У. к.	pK_{a1}	pK_{a2}	pH	$\lambda_{\max}, \text{мкм}$	$E_{\max}, 10^{-2}$	$E_{260}, 10^{-2}$
УМФ-5' * . . .	6,4	9,5	2—7	262	10,0	9,9
УДФ-5' . . .	6,5	9,4	11	261	7,8	7,7
УТФ-5' . . .	6,6	9,5	2—7	262	10,0	9,9
			11	261	7,8	7,7
			2—7	262	10,0	9,9
			11	261	8,1	8,0

* Т. пл. 202°, $[\alpha]_D^{20} = +9,5^\circ$.

У. к. обладают рядом свойств, характерных для уридина (галогенирование, восстановление пиримидинового кольца и др.). При кислотном гидролизе происходит разрыв пиродифосфатной связи в УДФ и УТФ (15 мин. 100°, 1 н. к-та); отщепление фосфата от УМФ затруднено. При жестком кислотном гидролизе происходит разрыв N-гликозидной связи с освобождением урацила и фосфата и разрушением рибозы. Рибоза выделяется кислотным гидролизом после ослабления N-гликозидной связи восстановлением или бромированием пиримидинового кольца.

Для идентификации У. к. наряду с химич. реакциями (см. Урацил, Рибоза) можно воспользоваться изменением абсорбционного спектра поглощения

УФ-лучей в результате бромирования У. к., цветными реакциями на рибозу, к-рые проводят после восстановления или бромирования ядра урацила, а также хроматографич. методами. Различие между УМФ-5', УМФ-2' и УМФ-3' определяется по скорости гидролиза фосфата, скорости развития окраски с орцином, бумажным электрофорезом, действием 5-нуклеотидазы, образованием комплексов. О присутствии пиродифосфатной связи в УДФ и УТФ судят по результатам потенциометрич. титрования, скорости кислотного гидролиза фосфата.

Из биологич. материала У. к. могут быть выделены их адсорбцией на угле, очисткой и разделением ионообменной хроматографией. Синтетически У. к. могут быть получены фосфорилированием уридина ферментативным или химич. путем (см. Нуклеотиды); УМФ-2' и УМФ-3' получают щелочным гидролизом рибонуклеиновой к-ты.

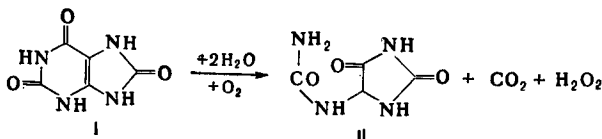
Количественно У. к. определяют по оптич. плотности их р-ра в УФ-свете. Для количественных определений применяют также энзиматич. реакции: УДФ определяют с пируваткиназой, УТФ — с УДФ-глюкозо-пиродифосфорилазой и УДФ-глюкозодегидрогеназой.

В живых организмах обнаружены многочисленные производные У. к., гл. обр. производные УДФ, напр. уридиндифосфатглюкоза, УДФ-галактоза, УДФ-ксилоза и др.

У. к. широко распространены в организмах в свободном состоянии и в составе нуклеиновых к-т, в биосинтезе к-рых принимают участие; они выполняют роль коферментов в многих ферментативных реакциях, особенно в обмене углеводов, в окислительно-восстановительных реакциях, эпимеризации и фосфорилировании углеводов. УДФ и УТФ относятся к макроэргич. соединениям, стимулируют сердечную деятельность.

Лит.: Leloir L. F., Cardini C. E., в кн.: The enzymes, ed. P. D. Boyer [a. o.], v. 2, 2 ed., N. Y.—L., 1960, p. 39; Michelson A. M., The chemistry of nucleosides and nucleotides, L.—N. Y., 1963; Henderson J. F., LePage G. A., Chem. Revs., 1958, 58, № 4, 645; Touster O., в кн.: Annual review of biochemistry, v. 31, California, 1962, p. 407; The nucleic acids, ed. E. Chargaff, J. N. Davidson, v. 1, 3, N. Y., 1955, 1960; Steiner R. F., Beers R. F., Polynucleotides, Amst., 1961; Кочетков Н. К., Торгов Н. В., Ботвинник М. М., Химия природных соединений, М., 1961. Л. Н. Боброва.

УРИКАЗА (уратоксидаза, систематич. наименование урат:O₂ — оксидоредуктаза, шифр 1.7.3.3, см. Номенклатура и классификация ферментов) — фермент, катализирующий окислительное расщепление мочевой кислоты (I) с образованием аллантиина (II):



Эта реакция осуществляется в несколько стадий, причем У. катализирует, очевидно, только начальный этап — окисление мочевой к-ты с образованием лабильного промежуточного продукта, к-рый затем подвергается неферментативному декарбоксилированию.

Высоко очищенная У. из печени свиньи представляет собой белок, мол. в. 125000 ± 40000 , изоэлектрич. точка pI 6,3, pH-оптимум 9,0, Мизаэлиса константа для мочевой к-ты $K_m = 1,7 \cdot 10^{-5} M$, молекулярная активность $1,2 \cdot 10^4 \text{ мин}^{-1}$ (при 38° и pH 9,0). У. характеризуется абсолютной субстратной специфичностью. В состав каталитич. центра У. входит Cu.

Цианиды в концентрации $10^{-2} - 10^{-3} M$ подавляют каталитич. активность У.; таким же действием обладают катионы Fe, Mn, Co и Cu. Конкурентными ингибиторами У. являются ксантин и нек-рые замещенные пурины. Активность У. может быть измерена манометрически.

метрически по потреблению O_2 или же спектрофотометрически — по уменьшению поглощения мочевого к-ты при 293 м.мк.

У. играет важную роль в обмене азотистых соединений, являясь ферментом конечного этапа их расщепления у млекопитающих, к-рые экскретируют аллантоин.

Лит.: Нуклеиновые кислоты, под ред. Э. Чаргаффа и Д. Давидсона, пер. с англ., М., 1957, с. 142; The enzymes, ed. P. D. Boyer [a. o.], v. 8, 2 ed., N. Y.—L., 1963, p. 285.

В. В. Спиричев.

УРОДАН — смесь веществ след. состава (вес. ч.): 2,5 пиперазина фосфорнокислого; 8 гексаметилен-тетрамина; 2,5 натрия бензойнокислого; 10 натрия фосфорнокислого двузамещенного; 2 лития бензоата или цитрата; 37,5 натрия двууглекислого; 37,5 винно-каменной к-ты. У. бурно растворяется в воде с выделением большого количества газов. У. применяется при подагре, почечных и мочевых камнях, спондилартритах, хронич. полиартритах. Более простым препаратом того же назначения является у р о з и н, в состав к-рого входит пиперазин фосфорнокислый, литий бензойнокислый и гексаметилен-тетрамин.

Лит.: М а ш к о в с к и й М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960.

В. А. Засосов.

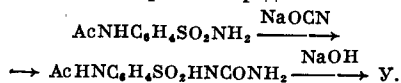
УРОНОВЫЕ КИСЛОТЫ (гликуроновые кислоты) — производные альдоз общей формулы $CHO(CHON)_nCOOH$. В зависимости от числа атомов углерода в цепи У. к. делятся на группы: тетра-у-роновые (C_4), пенту-роновые (C_5), гекс-у-роновые (C_6), гепту-роновые (C_7) и т. д. В природе встречаются представители гекс-у-роновых кислот, к-рые обнаружены в составе многих гетерополисахаридов, в том числе мукополисахаридов, гликопротеинов и др. природных соединений. Полисахариды, в к-рых строительной единицей являются У. к., наз. полиуронидами; к ним относят альгиновые кислоты и полигалактуроновые кислоты (см. Пектиновые вещества).

Лит. см. при ст. Гексуроновые кислоты и Углеводы.

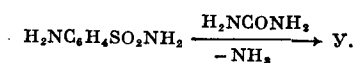
Л. И. Ливевич.

УРОСУЛЬФАН (эвернил, урамид, *n*-аминобензолсульфонилмочевина) $H_2NC_6H_4SO_2NHCONH_2 \cdot H_2O$ мол. в. 233,25 — белый кристаллич. порошок без запаха, мало растворим в воде, трудно — в спирте, нерастворим в эфире и хлороформе, легко растворим в разб. к-тах и растворах едких щелочей. При нагревании У. ощущается запах аммиака и образуется плав фиолетово-красного цвета (отличие от других сульфамидных препаратов, кроме сульгина). Количество определяют его нагреванием с водой при 50° ; по охлаждению титруют 0,1 н. р-ром NaOH в присутствии фенолфталеина.

У. получают из ацилсульфаниламида и циановокислого натрия в спиртовой среде:



или нагреванием стрептоцида с мочевиной в органич. растворителе, напр. этиленгликоле:



У. применяют при циститах, пиелитах и др. инфекциях мочевых путей.

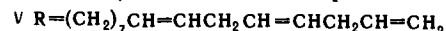
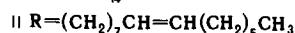
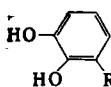
Лит. см. при ст. Стрептоцид, Сульфамидные препараты.

В. А. Засосов.

УРОТРОПИН — см. Гексаметилен-тетрамин.

УРУШИОЛ — смесь производных пирокатехина, содержащихся в млечном соке лаковых деревьев. Так, в состав млечного сока лакового дерева *Rhus vernicifera* (Япония) входит смесь 3-*n*-пентадецилпирокатехина (гидроурушиола), ф-ла (I) и 4 других родственных соединений (II—V), отличающихся от

I числом двойных связей в боковой цепи нормального строения из 15 атомов углерода. Японский лак, к-рый



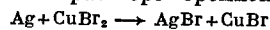
получают из млечного сока лакового дерева, служит для покрытия художественных изделий с целью придания им красивой внешности и предохранения от внешних воздействий (он противостоит действию даже кипящей воды). У. входит также в состав действующего начала ядовитого плюща. При гидрировании У. образуется одно соединение I, с т. пл. $58-59^\circ$; при окислении I перманганатом в ацетоне образуется пальмитиновая к-та; из продуктов сухой перегонки У. выделен пирокатехин. Компоненты У. в виде их диметил-эфиров идентифицированы после непосредственного разделения методом хроматографии. При попадании на кожу У. вызывает нарывы.

Лит.: Kagger W., Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe, Basel—Stuttgart, 1958; Suntharankar S. V., Dawson Ch. R. J., Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 20, 5070; Meyer V., Jacobson P., Lehrbuch der organischen Chemie, Bd 2, Tl 4, B.—Lpz., 1924, S. 157.

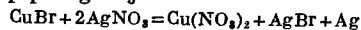
Я. Ф. Комиссаров.

УСИЛЕНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОЕ — увеличение оптич. плотностей (D) проявленного фотографич. изображения; применяется чаще всего для исправления недопроявленных негативов. Увеличение оптич. плотностей может быть достигнуто: 1) наращиванием металла (напр., серебра) или к.-л. соединения на серебряные зерна изображения; 2) тонированием изображения (см. Тонирование фотографическое).

Среди способов, относящихся к первому методу, широкое применение имеет т. наз. хромовое усиление. В первой стадии этого способа изображение отбеливают в кислом р-ре бихромата калия (напр., 8 г $K_2Cr_2O_7$ и 6 мл конц. HCl в 1 л воды). После отбеливания фотографич. слой промывают в воде и «чернят» обработкой в обычном энергичном действующем фотографич. проявителе; образовавшееся $AgCl$ при этом обратно восстанавливается до серебра. Эффект усиления обусловлен тем, что при отбеливании в результате восстановления бихромата частично образуются не полностью восстановленные, трудно растворимые окрашенные соединения хрома, например Cr_2O_3 , $(Cr_2O_3)_2 \cdot CrO_3$ и др., к-рые, отлагаясь в местах, где при отбеливании происходит окисление, а при чернении — восстановление серебра, создают дополнительные оптич. плотности, вызывающие эффект усиления. Значительное усиление оказывает медный усилитель. Отбеливание изображения проводят в растворе бромной меди ($CuBr_2$):



$CuBr_2$ получают смешиванием р-ров $CuSO_4$ и KBr (напр., 120 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 40 г KBr в 1 л воды). Отбеленный негатив промывают в воде, после чего чернят в 10%-ном р-ре $AgNO_3$:



Как видно из ур-ний реакции, на каждый атом серебра изображения образуются еще две молекулы $AgBr$, т. е. происходит накопление вещества, что ведет к увеличению оптич. плотностей изображения. Если усиленное изображение далее подвергнуть действию фотографич. проявителя, то образовавшееся $AgBr$ будет восстановлено до металлич. серебра, в результате чего степень усиления возрастает; аналогичное действие оказывает обработка в р-ре Na_2S ($2AgBr + Na_2S = 2NaBr + Ag_2S$).

Усиление тонированием изображения может быть осуществлено разными способами; простейший — превращение серебра изображения в Ag_2S (сначала отбеливание изображения, напр., в р-ре бромной меди, затем обработка в р-ре Na_2S). Такое изображение (коричневого цвета) выглядит менее плотным, чем исходное, но фотографич. непрозрачность его увеличивается, т. к. слой поглощает синий свет, к к-рому чувствителен позитивный фотографич. материал.

Лит.: Неблит К. Б., Фотография, ее материалы и процессы, пер. с англ., М., 1958; Катусев Я. М., Шеберстов В. И., Основы теории фотографических процессов, 2 изд., М., 1954; Миз К., Теория фотографического процесса, пер. с англ., М.—Л., 1949. В. И. Шеберстов.

УСЛОВНОЕ ТОПЛИВО — см. Топливо.

УТОМЛЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ (усталость полимеров) — изменение механич. свойств полимерных тел при длительном действии нагрузок. Обычно У. п. заканчивается разрушением тела. У. п. обусловлено структурными изменениями, вызываемыми напряженным состоянием полимерного тела. Первичный акт У. п. — разрыв химич. связи в напряженной цепной макромолекуле. Этот разрыв приводит к образованию макрорадикалов свободных, способных иницировать цепные химич. реакции (см. *Механохимия полимеров*). Присутствующие в полимере ингибиторы свободнорадикальных процессов препятствуют заметным изменениям структуры полимера при его утомлении. Поэтому начальная стадия У. п. состоит в расходовании ингибирующих веществ (попавших в полимер при его синтезе или специально введенных) без существенного изменения структуры и свойств утомляемого тела. Однако в какой-то микрообласти напряженного полимерного тела, в конце концов, ингибирующие вещества исчерпываются (вследствие больших перенапряжений или флуктуаций концентрации) и тогда здесь развивается цепной процесс (обычно связанный с окислением полимера), быстро приводящий к резкому изменению структуры и свойств данной микрообласти. Возникающая при этом неоднородность тела в свою очередь вызывает образование микротрещины, к-рая быстро разрастается (вследствие концентрации напряжений в ее устьях) вплоть до разрушения тела.

В соответствии с современными представлениями о прочности (см. *Механические свойства полимеров*, *Механические свойства материалов*) разрушение напряженного полимерного тела обусловлено термодеструкцией, ускоренной механич. воздействием. Т. обр., У. п. — это активированная механич. напряжениями термодеструкция, отличающаяся от обычной термодеструкции тем, что для ее проявления высокая темп-ра не является необходимой. Поэтому У. п. можно рассматривать как один из видов старения полимеров. В случае циклич. нагружения (напр., корда и резины в шине движущегося автомобиля) У. п. проявляется в разрушении работающей детали после определенного числа циклов деформации, определяющего усталостную выносливость материала в заданном режиме работы. Повышение амплитуды напряжения, а также рост темп-ры (при прочих равных условиях) приводят к снижению выносливости. Аналогично ведут себя полимерные тела и при воздействии напряжений, изменяющихся любым образом.

В случае постоянного напряжения У. п. проявляется в разрушении тела через какой-то промежуток времени, называемый долговечностью. Долговечность, как и усталостная выносливость, уменьшается при возрастании величины напряжения и темп-ры.

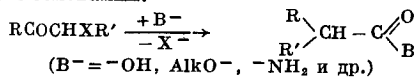
Повышение усталостной выносливости или долговечности полимерных изделий может быть достигнуто уменьшением возникающих в работающем изделии напряжений (за счет конструктивных изменений), снижением темп-ры (подбором полимерного материала с меньшими потерями на гистерезис или охлаждением изделия) и введением эффективно действующих ингибиторов свободных макрорадикалов (противоутомителей).

Лит.: Резниковский М. М., Лукомская А. И., Механические испытания каучука и резины, М.—Л., 1964, гл. 5; Кукин Г. Н., Носов М. П., Приборы для испытания текстильных материалов на усталость, М., 1959; Усталость высокополимеров, М., 1957; Каргин В. А., Слонимский Г. Л., ДАН СССР, 1955, 105, № 4, 751.

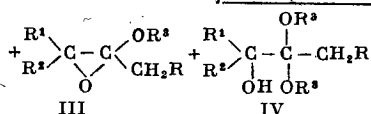
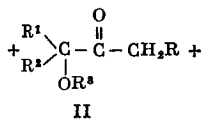
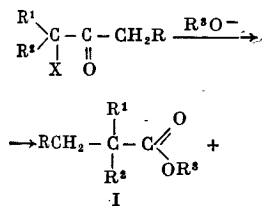
Г. Л. Слонимский.

Ф

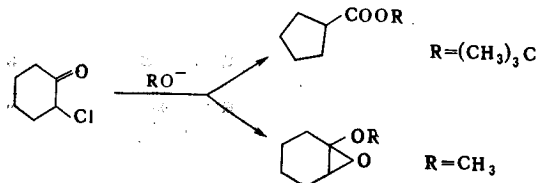
ФАВОРСКОГО ПЕРЕГРУППИРОВКА. 1) Превращение α -галогенкетонов (реже α -галогенальдегидов) в карбоновые к-ты (или их производные) под действием оснований:



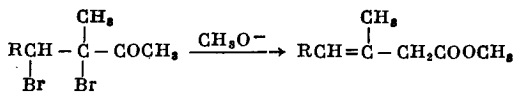
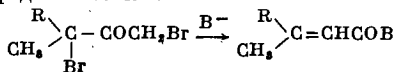
α -Галогенкетоны могут давать не только продукты Ф. п. (I), но и продукты замещения (II), а также, в случае действия алкоголятов, алкоксикислот (III), оксиацеталей (IV) и проч.



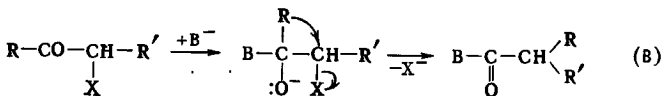
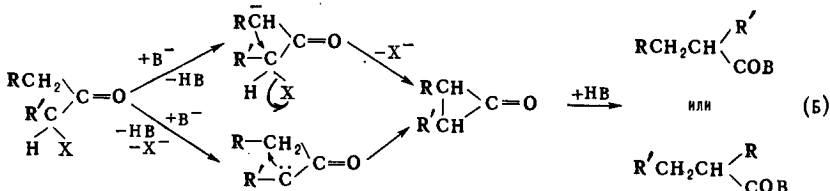
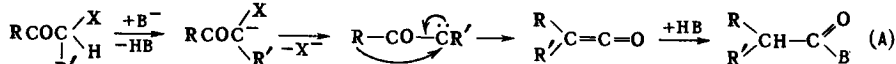
Направление реакции зависит от структурных особенностей галогенкетона, от природы основания, растворителя и др. Ф. п. способствуют гетерогенные условия (сuspension основания в инертном растворителе). В гомогенных условиях на результат реакции сильно влияет природа алкоголята, напр.:



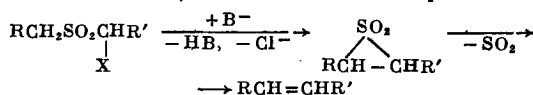
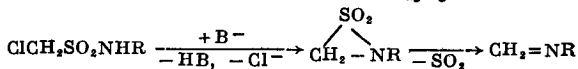
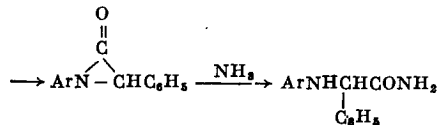
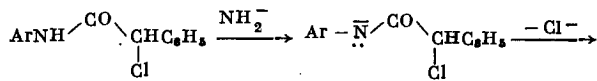
Ф. п. подвергаются алифатич., ароматич. и алициклич. кетоны. α, α' -Дигалогенкетоны и тригалогенкетоны превращаются в производные α, β -ненасыщенных к-т, а α, β -дигалогенкетоны — в производные β, γ -ненасыщенных к-т:



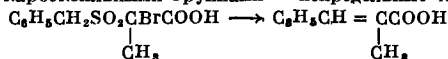
Для Ф. п. нет единого механизма; в каждом случае он определяется структурными особенностями галогенкетонов. Наиболее вероятны: промежуточное образование карбенов (A) или циклопропанона (B) и механизм типа *бензильной перегруппировки* (B):



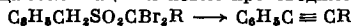
Амиды α -галогенкислот, α -галогеносульфамиды, а также α -галогеносульфоны под действием оснований претерпевают превращения, аналогичные Ф. п.



Последняя реакция, известная как реакция Рамберга — Беклунда, осуществляется в очень мягких условиях и применима к алифатич. и жирноароматич. сульфонам. Из дигалогеносульфонообразуются диолефины, а из галогеносульфононов с карбоксильными группами — ненасыщенные к-ты:



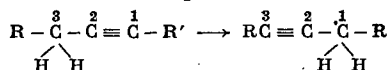
Галогеносульфоны с двумя атомами галогена при α -углероде превращаются в ацетиленовые производные:



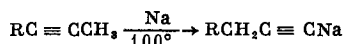
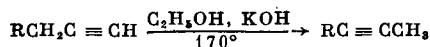
Ф. п. с успехом применяют для синтеза сложных природных веществ, напр. стероидов. Реакция открыта А. Е. Фаворским в 1894.

Лит.: Кенде Э. С., в кн.: Органические реакции, сб. 11, пер. с англ., М., 1965, с. 267; Кунянц И. Л., Гамбарян Н. П., Рохлин Е. М., Усп. химии, 1958, 27, вып. 12, 1361; R. A. D. S. G., A. d. e. s. t. r. o. m. R., Acta chem. scand., 1965, 19, 383.

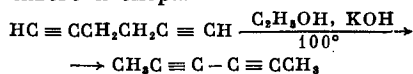
2) Изомеризация ацетиленовых углеводородов, состоящая в перемещении протонов из положения 3 в положение 1 с одновременным сдвигом тройной связи в противоположном направлении:



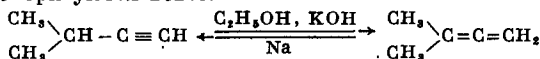
Направление смещения определяется природой групп R и R' и условиями реакции: нагревание со спиртовой щелочью приводит к перемещению тройной связи в середину цепи, нагревание с металлическим натрием — к образованию монозамещенных ацетиленов:



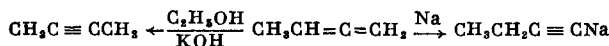
Такое различие объясняется тем, что прототропные превращения ацетиленовых углеводородов обратимы. При нагревании с металлич. натрием однозамещенный ацетиленовый углеводород производится из равновесия вследствие образования Na-производного; нагревание же со спиртовой щелочью ведет к образованию наиболее устойчивого изомера:



Однозамещенные ацетилены с вторичным радикалом изомеризуются в аллены, а с третичными не изомеризуются вовсе:



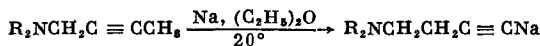
Алленовые углеводороды, являясь промежуточными соединениями при Ф. п., изомеризуются в моноили дизамещенные ацетилены:



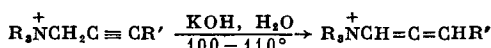
Легкость Ф. п. сильно зависит от природы радикалов; *трет*-бутилаллен не изомеризуется в метил-*трет*-бутилацетилен, зато фенилаллен очень легко изомеризуется в метилфенилацетилен (изомеризация в бензил-ацетилен не происходит):



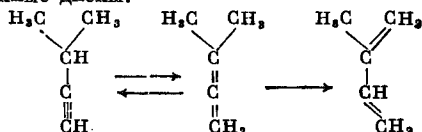
Наличие диалкиламиногруппы в α -положении к ацетиленовой связи сильно облегчает изомеризацию:



Алкин-2-ильные группы в аммонийных солях легко изомеризуются в алленовые:



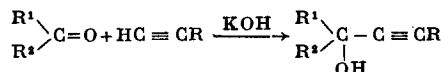
Алленовые углеводороды изомеризуются не только в ацетиленовые углеводороды, но и необратимо в сопряженные диены:



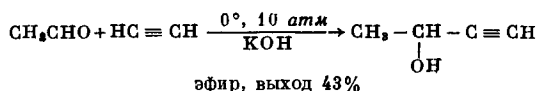
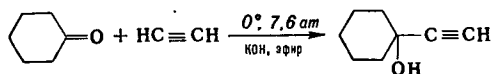
Ф. п. — результат двухкратно протекающей прототропной перегруппировки аллильной. Реакция открыта А. Е. Фаворским в 1885.

Лит.: Темникова Т. И., Курс теоретических основ органической химии, 2 изд., Л., 1962, с. 529; Фаворский А. Е., Сборник избр. трудов, М.—Л., 1940; Бабалян А. Т., Мкрян Т. М., Вартанян Н. Г., ДАН Арм. ССР, 1954, 19, № 3, 83. Н. П. Гамбарян.

ФАВОРСКОГО РЕАКЦИЯ — синтез ацетиленовых спиртов конденсацией кетонов с ацетиленовыми углеводородами в присутствии безводного едкого кали:

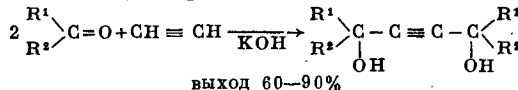


Наибольшее значение Ф. р. имеет в применении к незамещенному ацетилену, к-рый берется обычно в большом избытке, а также к винилацетилену (см. Винилэтилкарбинолы, Изопрен). Ф. р. проводят с суспензией порошкообразного едкого кали в абсолютных эфирах, бензоле, толуоле, метилале, ацеталах, диметилформамиде или диглиме при охлаждении и перемешивании. Ф. р. применима к алифатич., циклич., жирноароматич. и ароматич. кетонам, а иногда и к альдегидам:



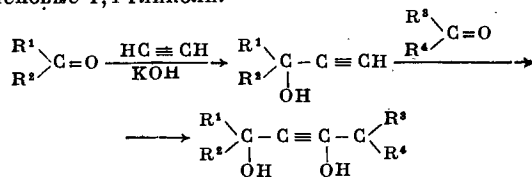
эфир, выход 43%

Изменение условий (применение лишь небольшого избытка ацетилена $\sim 20^\circ$) приводит к ацетиленовым 1,4-гликолям (Фаворский, Бабалян):

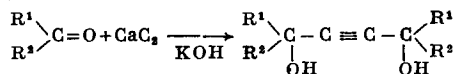


выход 60—90%

Реакцией в 2 стадии получают несимметричные ацетиленовые 1,4-гликоли:



Вместо ацетилена можно использовать карбид кальция:



Роль едкого кали в Ф. р. сводится к образованию либо ацетиленида калия (А) (см. Ионичная реакция), либо нестойкого продукта присоединения к кетонам (В):

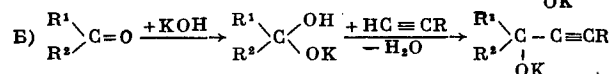
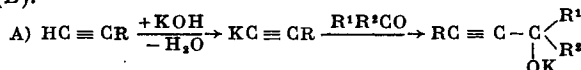


Схема А пользуется большим признанием. Ф. р. открыта А. Е. Фаворским в 1900.

Лит.: Джонсон А. В., The chemistry of the acetylenic compounds, v. 1, L., 1946, p. 14; Бабалян А. Т., Исследования в области ацетиленовых γ -гликолей, Ереван, 1944 (Дисс.); Назаров И. Н., Котляревский И. Л., Рябчий К. В. Ф., Ж. общ. химии, 1953, 23, вып. 11, 1900. Н. П. Гамбарян.

ФАЗ ПРАВИЛО (правильнее закон фаз) — закон, согласно к-рому для физико-химич. системы, находящейся в термодинамич. равновесии, сумма числа фаз ϕ и вариантий v равна числу компонентов k , увеличенному на два: $\phi + v = k + 2$. При применении Ф. п. в указанной форме должны быть сделаны след. ограничения: 1) система находится вне поля сил, 2) отдельные части фаз должны быть настолько велики, чтобы о таких свойствах, как темп-ра, давление и концентрация, можно было говорить как о статистич. величинах и, кроме того, чтобы фазы не обладали сильно развитой поверхностью и можно было пренебречь значением поверхностной энергии по сравнению со значением объемной энергии.

Примеры применения Ф. п.: 1) Однокомпонентная ($k=1$) равновесная система, напр. вода, может состоять из одной, двух или трех фаз, находящихся в равновесии друг с другом; согласно Ф. п., она будет в первом случае дивариантной ($v_2=1+2-1$), во втором — моновариантной ($v=1+2-2$) и в третьем — невариантной ($v=1+2-3$). Действительно, если мы имеем лишь жидкую воду (одна фаза), то темп-ра и давление могут меняться (конечно, в известных пределах) без того, чтобы появилась новая фаза. Если в равновесии находятся две фазы, напр. вода и насыщенный пар, то давление и темп-ра связаны друг с другом функциональной зависимостью, т. е. произвольно выбирать можно будет лишь одну из этих величин; если же, напр., подвергнуть систему большему давлению, чем равновесное, пар превратится в воду, а если меньшему, то испарится вода; в обоих случаях исчезнет одна из фаз. Наконец, три фазы — жидкая вода, пар и лед, могут находиться в равновесии лишь при темп-ре $+0,0076^\circ$ и давлении $4,58 \text{ мм рт.ст.}$ 2) Двойная равновесная система, состоящая, напр., из воды и соли, будет невариантна, если в равновесии находятся 4 фазы (соль — лед — раствор — пар); моновариантна при трех фазах (напр., соль — раствор — пар, или лед — раствор — пар, или соль — лед — раствор); дивариантна при двух фазах, и т. д.

Если один из параметров состояния системы, напр. давление или темп-ра, сохраняет постоянное значение, то Ф. п. принимает вид: $\phi + v = k + 1$. В этой форме Ф. п. применяется обычно при исследовании систем, образованных нелетучими компонентами (напр., сплавы металлов), когда эти системы находятся под атмосферным давлением (влияние давления на такие системы очень невелико, что позволяет пренебречь изменениями атмосферного давления). Если оба параметра (и давление, и темп-ра) сохраняют постоянное значение, то Ф. п. можно придать вид $\phi + v = k$. В тех случаях, когда для определения состояния системы приходится вводить, кроме темп-ры и давления, еще дополнительные параметры, следует к правой части ур-ния, выражающего Ф. п., прибавлять по единице на каждый введенный параметр. Напр., так следует поступать, если отдельные частицы, из к-рых состоят фазы, настолько малы, что уже нельзя пренебрегать величиной поверхностной энергии. Так же следует поступать и в том случае, когда система находится в к.-л. силовом поле. Впрочем, для системы, образованной телами с небольшой высотой, можно считать параметр, характеризующий поле тяготения земли, постоянным и поэтому не прибавлять единицу, соответствующую этому параметру.

Ф. п. было выведено Дж. Гиббсом (1873—76), к-рый дал в своих трудах первые его приложения. В дальнейшем это правило получило развитие в работах Я. Вант-Гоффа, Б. Розебома и их учеников, в работах Н. С. Курнакова и его школы. Ф. п. имеет важное значение при исследовании *гетерогенных систем*.

Лит.: Аносов В. Я., Погодин С. А., Основные начала физико-химического анализа, М.—Л., 1947; Гиббс Дж. В., Термодинамические работы, пер. с англ., М.—Л., 1950.

ФАЗА (в термодинамике) — совокупность гомогенных частей гетерогенной системы, обладающих одинаковым составом и одинаковыми термодинамич. свойствами, не зависящими от массы. Под термодинамич. свойствами следует понимать те свойства, к-рые зависят только от темп-ры, давления и концентрации и, конечно, от взятого вещества; таковы, напр., уд. объем, *теплоемкость*. Если система гомогенна (см. *Гомогенные системы*), то она образует лишь одну Ф., если же система гетерогенна (см. *Гетерогенные системы*), то она состоит, по крайней мере, из двух Ф. В приведенном определении предполагается, что система не находится под действием внешнего поля; при наличии такого поля свойство Ф. в разных точках могут быть неодинаковыми; но они должны стать одинаковыми, если вывести систему из указанного поля.

Примеры Ф.: 1) если вода находится в равновесии с паром, то в системе имеется две Ф. — жидкая вода и пар; 2) в системе, состоящей из насыщенного р-ра соли, ее кристаллов и пара, имеется три Ф. — пар, раствор и совокупность кристаллов соли. В строгом смысле термин «Ф.» применим лишь к соответствующим частям равновесной системы. Попытки применить его к неравновесным системам до сих пор не были вполне удачными.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА (в х и м и) — совокупность геометрич. элементов (точек, линий, поверхностей и т. д.), к-рые изображают связь между параметрами, определяющими состояние физико-химич. системы (и ее состав, если система состоит более чем из одного компонента), и параметрами, характеризующими фазовые превращения в системе. Примеры наиболее употребительных Ф. д.: диаграмма однокомпонентной системы, дающая связь между темп-рой и давлением фазовых превращений (см. *Диаграмма состояния*); диаграммы конденсированного состояния двойных и тройных систем (см. *Двойные системы*, *Тройные системы*); диаграммы давления пара и диаграммы точек кипения (см. *Жидкие системы*); всевозможные диаграммы растворимости. Понятие «Ф. д.» обычно считают тождественным с понятием «диаграмма состояния», хотя последнее должно трактоваться в несколько более широком смысле; так, под это понятие должны подпадать и диаграммы однофазных систем (напр., диаграмма, изображающая зависимость между темп-рой, давлением и объемом газа).

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ — термодинамич. равновесие в гетерогенных системах, в к-рых не происходит химич. взаимодействия между компонентами, а имеют место только процессы перехода компонентов из одной фазы в другую. Условием Ф. р. системы является равенство *химического потенциала* любого данного компонента во всех фазах. Частный случай Ф. р. — равновесие между различными агрегатными состояниями вещества. См. также *Фаз правило*.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ — изменения фазового состояния полимеров при изменении темп-ры, а также при деформации. К числу Ф. п. п. относятся плавление или кристаллизация, переход из одной кристаллической модификации в другую.

Ф. п. п. обладают рядом особенностей по сравнению с фазовыми превращениями низкомолекулярных соединений, обусловленных большим размером и *гибкостью цепных молекул*, а также сложной *структурой надмолекулярной полимеров* (подробнее см. *Кристаллическое состояние полимеров*). Ф. п. п. при одноосном растяжении известны для кристаллизующихся аморфных высокоэластич. полимеров и для кристаллич. полимеров. В первом случае Ф. п. п. обусловлены уменьшением энтропии эластомера, в результате чего повышается темп-ра плавления полимера. Во втором случае Ф. п. п.

проявляются в образовании т. наз. «шейки» (см. *Деформация полимеров, Механические свойства полимеров*) и состоит в преобразовании всех или части ступеней надмолекулярной кристаллич. структуры полимера. При этом возможна не только рекристаллизация, приводящая к скачкообразному превращению изотропного полимера в анизотропный (ориентированный) или анизотропного в анизотропный другой или той же структуры с повернутыми на 90° направлениями главных осей анизотропии, но и полное плавление кристаллич. полимера с превращением его в аморфный высокоэластич. или стеклообразный полимер (в зависимости от того, происходило растяжение при темп-ре более высокой или более низкой, чем темп-ра стеклования полимера).

Г. Л. Слонимский.

ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ — раздел аналитич. химии, задача к-рого заключается в разделении и химич. анализе отдельных фаз гетерогенной системы (напр., металлы, сплавы, руды, керамич. продукции, шлаки и т. д.). Ф. а. противопоставляется обычному элементному анализу и молекулярному анализу в гомогенных системах, а также вещественному анализу (с к-рым его иногда путают); задача последнего — определение конкретных соединений определенного элемента (например, окиси меди в руде) независимо от их распределения в отдельных фазах (минералах). Основной областью применения Ф. а. в настоящее время является изучение распределения легирующих элементов в многофазных сплавах, а также определение зависимости количества, дисперсности и состава фаз от термической и механической обработки, вариаций химического состава, влияния добавок и проч. К Ф. а. относится также определение количества и состава неметаллич. включений в металлах (напр., окислов, сульфидов, нитридов); выделение отдельных фаз в состоянии, свободном от внутренних напряжений и когерентных связей с матрицей, к-рые иногда изменяют их структуру и свойства. Химич. Ф. а. целесообразно применять совместно с другими методами Ф. а. — металлографич., рентгеноструктурным и методами изучения физич. свойств сплавов (напр., магнитных, электропроводности, внутреннего трения). Все нехимич. методы Ф. а. позволяют устанавливать природу фаз в сплаве, степень дисперсности, их приблизительное количество и лишь редко — состав. Ф. а. дает сведения о составе и количестве отдельных фаз; при этом можно уловить фазу в таких количествах, к-рые нельзя определить другими методами. Часто поэтому применяют выделение нек-рых фаз из сплавов методами химич. Ф. а. для их последующей рентгенографической идентификации.

Главная задача Ф. а. — разделение фаз. В рудном Ф. а. и Ф. а. других неметаллич. материалов часто, после размельчения исследуемой пробы, используют различные физич. методы разделения — напр., по плотности на основе различия магнитных и электрич. свойств. Главным же образом в рудном Ф. а. и в особенности в металлургич. Ф. а. применяют химич. методы избирательного растворения, а в металлургич. Ф. а. прежде всего электрохимич. методы, основанные на селективном анодном растворении фаз сплава.

Избирательное химич. или электрохимич. растворение отдельных фаз системы может основываться либо на термодинамич., либо на кинетич. селективности применяемого метода фазового разделения. Термодинамич. селективность обусловлена резко различной термодинамич. устойчивостью разделяемых фаз в условиях анализа. В водных р-рах электролитов часто резко отличаются по своей термодинамич. устойчивости матрица из благородного металла и включенные в нее частички неметаллич. фаз. На термодинамич. селективности основаны, напр., методы определения

окиси алюминия в алюминии и двуокиси титана в титане посредством воздействия кислотами или хлорирования.

Более распространены методы, основанные на кинетич. селективности, т. е. на различии в скоростях реакций различных фаз сплава. Кинетич. селективность чисто химич. процесса используется, напр., при выделении цементита из чугуна или стали в разб. к-тах, при разделении отдельных карбидных фаз, напр. цементита и карбида ванадия под воздействием смеси пергидроля и этилового спирта. Но методы, основанные на чисто химич. кинетике, никогда не дают вполне надежных результатов, т. к. при этом всегда либо теряется часть медленно растворяющейся фазы, либо остается часть быстро растворяющейся фазы. Наиболее широкие возможности для разделения фаз в сплавах дает метод анодного растворения, основанный на особенностях электрохимич. кинетики (поляризации, пассивации, транспассивации).

Основной задачей теории электрохимич. Ф. а. является установление условий, при к-рых разница между потенциалами растворения разделяемых фаз становится наибольшей. Для разделения близких по термодинамич. свойствам фаз необходима максимально возможная степень поляризации. Это достигается применением повышенной плотности тока и правильным подбором анионного состава электролита. Для металлов, растворяющихся в активном состоянии, степень анодной поляризации понижается в ряду $\text{An}^+ > \text{An}^{2+} > \text{An}^{3+}$ (где An — анион); внутри подгруппы анионов одной зарядности большую поляризацию вызывают анионы, деформирующиеся легче (напр., $\text{J}^- > \text{Cl}^-$).

Для металлов, растворяющихся в состоянии транспассивации, происходит обращение ряда анионов по их влиянию на степень поляризации: $\text{An}^+ < \text{An}^{2+} < \text{An}^{3+}$; значение деформируемости анионов внутри каждой подгруппы таково же, как и ранее. Кроме плотности тока и анионного состава электролита, на степень поляризации влияют еще pH, темп-ра, вязкость р-ра и т. д. Влияние перечисленных факторов обычно меньше, чем двух первых. Как пример применения указанных закономерностей можно упомянуть выделение упрочняющей интерметаллидной фазы в жаропрочных сплавах на никелевой основе в сульфатном электролите и разделение мартенсита и аустенита в углеродистых сталях в хлоридно-иодидном электролите.

Часто в многофазных системах после выделения анодного осадка производят дальнейшие разделения с помощью различных химич. реагентов (т. н. дифференциальный Ф. а.). Заканчивается процедура химич. Ф. а. элементным анализом отдельных фаз, к-рый проводится большей частью микрохимич. методами. К числу нерешенных задач Ф. а. относятся: электрохимич. разделение многофазных систем, анализ полупроводниковых материалов, расширение номенклатуры применяемых электролитов.

Лит.: 1) Клячко Ю. А., Атласов А. Г., Шапиро М. М., Анализ газов неметаллических включений и карбидов в стали, М., 1953; Пипова Н. М., Карбидный анализ сталей, М., 1957; Завод. лабор., 1963, № 3, с. 272—76; Клячко Ю. А., Варанова Г. К., Ж. Всес. хим. о-ва, 1965, № 6. Ю. А. Клячко.

ФАКТИС — продукт обработки растительных масел (сурепного, рапсового, льняного, касторового и др.) серой. Масло для Ф. должно быть свободным от слизи, белковых веществ и т. д. и малоокислотным. Для получения Ф. хорошего качества масло предварительно подвергают продувке воздухом, доводя его плотность до $0,93 \text{ г/см}^3$. Различают Ф. темный и светлый.

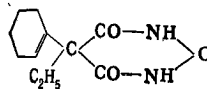
Темный Ф. получают действием серного цвета или молотой серы на растительное масло при $130\text{--}170^\circ$. Сера составляет всего $15\text{--}20\%$ от веса масла.

При 160° сера соединяется с маслом химически с выделением тепла.

Светлый Ф. получают, обрабатывая обезвоженное масло однохлористой серой S_2Cl_2 на холоду или при небольшом нагревании. Во время реакции выделяется нек-рое количество HCl , SO_2 и неразложившейся S_2Cl_2 . Пары удаляют через поглотитель.

Применяют Ф. в качестве *мягчителей* для мягких резин. Большое содержание Ф. заметно снижает прочность резины. Светлый Ф. парализует действие большинства ускорителей *вулканизации*, сильно понижая их активность, а в том случае, когда процесс ведется без ускорителя, задерживает вулканизацию (вследствие выделения HCl). Применение Ф. улучшает рабочие свойства *клеев*, используемых для намазки (шпрединогования). Ф. используют также для приготовления кислотостойких лаков. Особый сорт светлого Ф. применяют в произ-ве стиральных резинок для чернил.

ФАНОДОРМ [циклобарбитал, 5-(1'-циклогексенил)-5-этилбарбитуровая кислота] $C_{12}H_{16}O_3N_2$, мол. в. 236,28 — бесцветные кристаллы, без запаха, слабо горького вкуса; т. пл. 171—175°; нерастворим в воде, легко растворим в спирте, раство-



рим в эфире и хлороформе. Количеством Ф. определяют алкаиметрич. титрованием в смеси метилового спирта и бензола по тимоловому синему. Ф. дает все реакции характерные для *барбитуратов*. Получают Ф. аналогично *гексеналу* из циклогексана: конденсацией последнего с циануксусным эфиром, этилированием циклогексидициануксусного эфира C_2H_5Br в присутствии C_2H_5ONa , конденсацией образующегося этилциклогексенилциануксусного эфира с дициандиамидом в присутствии этилата натрия и гидролизом образующейся Na -соли иминоцианиминоэтилциклогексенилбарбитуровой к-ты в Ф. Подобно другим барбитуратам, Ф. применяют как снотворное и успокаивающее средство.

Лит. см. при ст. *Барбитураты*.

Р. Г. Глушков.

ФАОЛИТ — кислотостойкая пластич. масса на основе волокнистого асбеста (или смеси графита и асбеста), пропитанного феноло-формальдегидной смолой. Ф. выпускают двух марок: А (на основе смеси антофилитового кислотостойкого асбеста и хризотилового асбеста, увеличивающего прочность Ф.) и Т (на основе графита и хризотилового асбеста). Ниже приведены физич. свойства Ф.:

Плотность, g/cm^3	1,5—1,6
Предел прочности, $кг/см^2$	260—600
при изгибе	580—900
при сжатии	$> 2,0$
Уд. ударная вязкость, $кг \cdot см/см^2$	$(2 \div 3) \cdot 10^{-4}$
Кoeff. линейного расширения	
Теплопроводность, $ккал/м \cdot час \cdot град$	
для марки А	0,25
для марки Т	0,90
Темп-ра эксплуатации, °C	> 130

Ф. стоек к серной (до концентрации 40%), соляной (до 37%), фосфорной, уксусной (до 50%), муравьиной, щавелевой к-там, хлорированным углеводородам, минеральным маслам, р-рам солей; нестойк к кислотам, окислителям, йоду, бромю, пиридину, щелочам, ацетону и спирту.

При изготовлении Ф. смолу в течение часа при 50—60° перемешивают с наполнителями в двухлопастном смесителе, после чего полученную массу поддают на вальцы с фрикцией 1 : 1,5 (темп-ра холодного валька 20—30°, горячего 70—90°). Срезанную с вальков массу опудривают тальком или кизельгуром, охлаждают 10—40 мин. и каландрируют, пропуская через безфрикционный двухвальковый каландр. Ф. выпускают в виде листов или формуют в изделия, к-рые затем отверждают.

Перерабатывают Ф. при обычных темп-рах без давления, что позволяет формировать крупногабаритные изделия (трубы, фитинги, ванны, адсорберы, различные емкости и др.), а также наносить кислотостойкие покрытия на металлич. детали (мешалки, насосы и т. п.). Ф. и фаолитированные изделия отверждают в сушильных камерах в течение 30 час. при 60—130°. Усадка сырого Ф. составляет 2—3%.

Поверхность фаолитовых изделий покрывают бакелитовым лаком (лак на основе резольной спирторастворимой смолы), к-рый отверждают 10 час. при 60—130°. Отвержденная лаковая пленка повышает кислотостойкость изделий.

Трубы из Ф. готовят шприцеванием сырого Ф. в шнековых шприцмашинах при 70—80°. Выходящая из кольцевого отверстия головки шприцмашины масса формируется на металлич. оправку (дорн). Готовую трубу снимают, вынимают дорн и передают для бакелизации в камеры. Трубы больших диаметров (150 мм и выше), а также цилиндрич. аппараты формуют обкладкой деревянных моделей с последующей бакелизацией. Мелкие детали (краны, фитинги) готовят прессованием на холоду в разборных прессформах. Отпрессованные изделия вместе с прессформой бакелизуют в сушильных печах. По окончании бакелизации прессформу охлаждают и вынимают готовое изделие.

Детали из Ф. соединяют фаолитовой замазкой с последующим отверждением или замазкой холодного отверждения типа арзамит (см. *Фенопласты*). Соединение труб на резьбовых муфтах не рекомендуется: из-за хрупкости нарезка Ф. затруднена. Ф. повышенной прочности получают при армировании изделий хлопчатобумажной или стеклянной тканью (текстофаолит, стеклофаолит).

Лит.: Егоров И. А., Фаолит и его применение в химической промышленности, М., 1956; Антикоррозийные покрытия строительных конструкций и аппаратуры, М., 1959; Лабутин А. Л., Коррозия и способы защиты оборудования в производстве органических кислот и их производных, М., 1959.

М. С. Кроль.

ФАРАДЕЯ ЗАКОНЫ — основные законы *электролиза*, выражающие связь между количеством электричества, прошедшего через *электролит*, количества образовавшихся или разложившихся на электродах веществ и природой этих веществ.

Первый закон: количество разложенного вещества (N) пропорционально силе тока (I) и времени его прохождения (t), т. е. пропорционально количеству электричества.

Второй закон устанавливает прямую пропорциональность между количеством разложенного вещества (N) и его химич. эквивалентом (A). Эти законы были сформулированы Фарадеем в 1833. Математически их можно записать в виде одного ур-ния $N = \frac{A}{F} It$, где F — постоянная, получившая название

числа Фарадея и равная 96 500 $кул/г \cdot экв$. Эта величина равна произведению заряда электрона на число Авогадро. Ф. з. являются примером абсолютно точных законов, к-рые никогда не нарушаются и не знают исключений. С помощью Ф. з. были определены атомные веса ряда элементов; кроме того, этими законами часто пользуются для определения заряда ионов в р-ре. На использовании Ф. з. основана *кулонометрия* — наиболее точный метод определения количества электричества. Все кажущиеся отклонения от Ф. з. связаны, как правило, с протеканием побочных процессов на электродах. Напр., при электроосаждении нек-рых металлов наряду с основной реакцией происходит одновременное выделение газообразного водорода. Поэтому Ф. з. следует применять к суммарной электродной реакции. Лишь немногие электродные реакции протекают без побочных процессов, поэтому в кулоно-

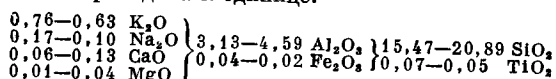
метрин используют чаще всего реакции выделения серебра или меди на катоде, выделение пода у анода при электролизе р-ра КJ, выделение газообразного водорода и кислорода, а также выделение ртути из р-ра HgJ_2 с КJ.

Лит.: Бродский А. И., Физическая химия, т. 2, М., 1948; Фарадей М., Экспериментальные исследования по электролитическому, пер. с англ., т. 3, Л., 1959. Ю. М. Поваров.

ФАРФОР — белые, спекшиеся, просвечивающие в тонком слое, непроницаемые для воды и газов керамич. изделия; изготавливаются из тонкой смеси каолина, пластичной глины, кварца и полевого шпата. Свойства нек-рых видов Ф. приведены в таблице.

Показатели	Ф. различного назначения	Ф. химически устойчивый (лабораторный, аппаратурный)
Плотность, g/cm^3	2,3—2,5	2,46
Предел прочности, $KГ/см^2$:		
при сжатии	4000—5500	4200
при статич. изгибе	700—900	855
при ударном изгибе, $KГ·см/см^2$	1,8—2,3	1,99
Теплоемкость (в интервале 20—400°), $кал/г·град$	0,20—0,25	0,21
Ковфф. линейного расширения (в интервале 20—1000°)	(25—45)·10 ⁻⁷	38·10 ⁻⁷
Потери на 1 dm^2 поверхности (химич. устойчивость), $мг$:		
в кислоте	—	0,7—2,0
в щелочи	—	21—42
Пористость, %	3—4	—
Водопоглощение, %	не выше 0,5	0,0—0,1

Химич. состав Ф. обычно характеризуется формулой, в к-рой сумма щелочных и щелочноземельных окислов приведена к единице:



Ф. изготавливают из смеси каолина, пластичной глины, кварцевого песка и полевого шпата, к-рые подвергают дроблению и тонкому помолу с последующим ситовым и электромеханич. обогащением. Химически стойкий Ф. отличается от обычного тем, что в его состав вместо кварцевого песка вводят обожженный каолин. Примерный состав Ф. такого типа: 28,4% пластичной глины, 5% сырого каолина, 52% обожженного каолина, 5,2% битого фарфора, 9,4% полевого шпата.

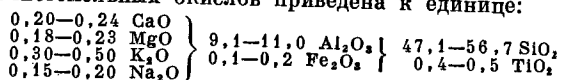
Методы формования изделий зависят от их размеров, формы и назначения. Изделия, имеющие форму тел вращения, формируются из пластичной массы в гипсовых формах с помощью стальных шаблонов или обогреваемых штемпелей на полуавтоматах и автоматах. Изделия из порошкообразных масс прессуются на механич. или гидравлич. прессах разных систем. Изделия сложной формы отливаются в гипсовых формах из жидкой фарфоровой массы (шликера). После сушки в конвейерных или туннельных сушилках, механич. обработки и глазурирования фарфоровые изделия подвергают обжигу преим. в туннельных печах непрерывного действия, длина к-рых достигает 100 м. Тонкостенные изделия обжигают дважды: перед глазурированием до 900° и после глазурирования до 1250—1450°; массивные — обжигают в один прием.

Ф. как материал, обладающий рядом ценных свойств, применяют в различных областях техники, особенно в лабораторных условиях, для изготовления посуды, применяемой в быту, а также в виде ху-

дожественных изделий. О свойствах Ф., его составе и применении см. также ст. *Керамика*.

Лит.: Будников П. П., Геворкян Х. О., Фарфор, М., 1955; Булавин И. А., Оборудование фарфоровых и фаянсовых заводов, 2 изд., М.—Л., 1940; см. также при ст. *Керамика*.

ФАЯНС — белые, пористые керамич. изделия, покрытые прозрачной глазурью. По составу и свойствам различают след. Ф.: глиноземный, известковый, шпатный и полевошпатовый. Наибольшее распространение в технике и в быту получил полевошпатовый Ф., к-рый готовится из тонкодисперсной однородной смеси каолина, пластичной глины, кварца и полевого шпата (если в глине недостаточно плавней для спекания Ф. при обжиге). Химич. состав наиболее распространенных видов полевошпатового Ф. характеризуется формулой, в к-рой сумма щелочных и щелочноземельных окислов приведена к единице:



Технологич. процессы произ-ва различных видов Ф. (облицовочных плиток, санитарного, хозяйственного Ф. и др.), несмотря на близкие составы используемых керамич. масс и глазури, резко отличаются вследствие различий в размерах, форме изделий и предъявляемых к ним технич. требований.

Хозяйственный Ф. — в основном столовая посуда — формируется из пластичной массы с влажностью 22—25% на полуавтоматах и автоматах, затем производится предварительный обжиг при 1250—1280° и Ф. покрывается преим. прозрачной глазурью; изделия подвергают второму обжигу при 1050—1150°, после чего на них наносят рисунок и закрепляют его в третьем обжиге при 600—900°. Обжиг Ф. производится преим. в туннельных печах с непосредственным обогревом.

Санитарный Ф. отливается в гипсовых формах из жидкой массы (шликера) с влажностью 30—32% на специальных стендах или непрерывно-поточным методом на конвейерных установках.

Облицовочные глазурные плитки прессуются из порошкообразной массы с влажностью 7,5—9% в стальных прессформах на прессах-автоматах. На современных заводах используется или внедряется однократный обжиг с автоматизированными непрерывно-поточными линиями, объединяющими ряд процессов, начиная с приготовления прессовочной массы и до загрузки плиток в печи для обжига.

Все разновидности Ф. уступают по технич. характеристикам фарфору, а по механич. прочности — и полуфарфоровым изделиям. Вместе с тем фаянсовые изделия имеют и существенные преимущества: менее сложный технологич. процесс и меньший % отходов из-за деформации в обжиге, боя и других дефектов и, как следствие, сравнительно невысокую себестоимость. Ф. получил широкое применение в произ-ве хозяйственной посуды, санитарных изделий, глазурированных белых и цветных плиток для внутренней облицовки стен в пищевой пром-сти, больницах, жилищном и коммунальном строительстве.

О свойствах Ф., его составе и применении см. также в ст. *Керамика*.

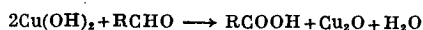
Лит.: Технология керамики и огнеупоров, 3 изд., М., 1962; Справочник по производству строительной керамики, т. 2, М., 1961; Булавин И. А., Машины для производства тонкой керамики, 2 изд., М., 1962.

ФАЯНСА — ПАНЕТА — ХАНА ПРАВИЛО — обобщение экспериментальных результатов по поведению радиоактивных элементов при процессах соосаждения, или иначе, процессах переноса микроколичеств вещества из раствора в твердую фазу. Оно формулируется так: при образовании в растворе, содержащем радиоэлемент, кристаллич. осадков с очень сильно раз-

витой поверхностью и при отсутствии изоморфизма, радиоэлемент переходит в твердую фазу в том случае, если с анионом твердой фазы он образует труднорастворимое соединение и заряд иона радиоэлемента имеет знак, противоположный знаку поверхности твердой фазы. Правило носит качественный характер и охватывает процессы первичной и вторичной адсорбции, различающиеся своими механизмами. Для процессов первичной абсорбции справедливо сформулированное ранее правило Фаянса—Панета, к-рое утверждает, что радиоактивный элемент в форме катиона тем сильнее адсорбируется выделяющимся или заранее образованным осадком, чем меньше растворимо соединение, к-рое образует радиоэлемент с анионом осадка. При условии выделения твердой фазы в виде хорошо образованных кристаллов с относительно мало развитой поверхностью радиоэлемент переходит в твердую фазу в случае, если он участвует в построении кристаллич. решеток макрокомпонента (см. Хаопина закон).

Лит.: Хан О., Прикладная радиохимия, М.—Л., 1947; Радиохимия и химия ядерных процессов, под ред. А. Н. Мурина (и др.), Л., 1960; Старик И. Е., Основы радиохимии, М.—Л., 1959. Е. Н. Синотова.

ФЕЛИНГА РЕАКТИВ — реактив на альдегиды и восстанавливающие сахара; смесь равных объемов 7%-ного р-ра CuSO_4 и 34,6%-ного тартрата калия-натрия в 10%-ном р-ре NaOH . Ф.р. применяют для определения альдегидов и моносахаридов. Реакцию проводят, нагревая реактив (ок. 5 мл) с испытуемым образцом (10—50 мг) на кипящей водяной бане несколько минут. При положительной реакции появляется желто-оранжевое, красное, а иногда зеленое окрашивание (или осаждается закись меди). Схематически механизм реакции можно представить следующим:



Положительную реакцию дают не только альдозы, но и кетозы, к-рые в щелочной среде изомеризуются в альдозы. Гликуроновые к-ты и озоны реагируют с Ф.р. на холоду. Известно несколько модификаций Ф.р.: реактив Бенедикта, содержащий CuSO_4 , цитрат натрия и Na_2CO_3 ; реактив Барфоеда, с к-рым реакция проводится в р-ре уксусной к-ты и др. Ф.р. применяют также для количественного определения восстанавливающих сахаров.

Лит.: Staněk J. [a. o.], The monosaccharides, Prague, 1963; The carbohydrates, ed. W. Pigman, N. Y., 1957. Л. И. Линева.

ФЕЛЛАНДРЕН $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, мол. в. 136,23. Известны два изомера Ф., отличающиеся положением двойной связи: α -Ф. (*n*-ментадиен-1,5) (I) и β -Ф. [*n*-ментадиен-1 (7), 2] (II). Оба Ф. бесцветные жидкости с приятным своеобразным запахом, хорошо растворимые в органич. неполярных растворителях и нерастворимые в воде. Существуют в виде *d*-, *l*- и *dl*-форм.

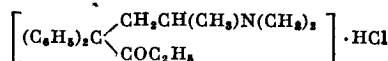
Быстро окисляются на воздухе, образуя при этом различные кислородные продукты и полимеры. При кипячении они легко димеризуются; катализаторы кислотного типа их легко изомеризуют (в основном в α -терпинен) и полимеризуют.

Фелландрены	Т. кип., °C/760 мм	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
α -Ф.	173—175	0,8324	1,4724	$\pm 177,4^\circ$
β -Ф.	175—177	0,8415	1,4868	$\pm 19,0^\circ$

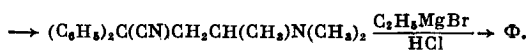
Ф. широко распространены в природе и встречаются в составе различных эфирных масел. α -Ф. получают фракционной ректификацией масел (эвкалиптового, горького фенхеля), а β -Ф. — скипидара пихты сибирской и др. Ф. пока не вырабатывают в промышленном масштабе.

Лит.: Berry P. A., J. Proc. Australian Chem. Inst., 1947, 14, № 9, 387; Бардше И. И., Лившиц Р. И., Ж. прикл. химии, 1953, 26, № 12, 1304. См. также лит. при ст. Терпены. И. И. Бардышев.

ФЕНАДОН (метадон, аданон, доламид, хлоргидрат 6-диметиламино-4,4-дифенилгептан-3-она), мол. в. 345,92 — белый кристаллич. порошок без запаха, растворим в воде, спирте, хлороформе, нерастворим в эфире.



При добавлении AgNO_3 к подкисленному HNO_3 р-ру Ф. выпадает белый творожистый осадок, растворимый в водном NH_3 . Количественно Ф. определяют весовым методом после нейтрализации NH_3 и выделения основания с т. пл. 76—78°. Основание Ф. может быть получено конденсацией дифенилацетонитрила с 2-хлор-3-диметиламинопропаном и взаимодействием образовавшегося продукта с $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$:

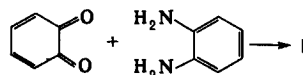


Ф. — один из синтетич. заменителей морфина, оказывает сильное болеутоляющее действие; применяют при язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки, холестистах, стенокардии и др.

Лит.: Магидсон О. Ю., Федосов В. М., Мед. пром-сть СССР, 1957, № 3. В. Г. Янушкис.

ФЕНАЗИН (дибензопиразин, азофениден) $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, мол. в. 180,2 — желтые иглы; т. пл. 170—171° (из уксусной к-ты), т. кип. 360°; хорошо растворим в горячем спирте, хлороформе, ацетоне, значительно труднее — в холодном спирте (1:50), эфире, бензоле, очень трудно — в воде. Ф. возгоняется, летуч с водяным паром, обладает кратковременной фосфоресценцией. Энергия сопряжения (105 ккал/моль). УФ-спектр Ф., $\lambda_{\text{макс}}$ 250; 365 мкм, $\log \epsilon_{\text{макс}}$ 5,1; 4,15; $\lambda_{\text{мин}}$ 230; 290 мкм, $\log \epsilon_{\text{мин}}$ 4,1; 2,4. Ф. — слабое основание, pK_a 1,23; растворяется в конц. сильных кислотах с образованием окрашенных феназиновых солей, из к-рых вода осаждает Ф. Дает молекулярные соединения: с 1,3,5-тринитробензолом (1:1), т. пл. 151—153°; пирокатехином, т. пл. 184°; резорцином, т. пл. 213,5°; гидрохиноном, т. пл. 232° (с разл.) и нитрофенолами. Реакции электрофильного замещения Ф. проходят с большим трудом. При хлорировании Ф. в кипящем CCl_4 , содержащем взвесь CH_3COONa , образуются 32% 1-хлор-Ф. и 25% 1,4-дихлор-Ф.; хлорирование в HCl дает, кроме того, 1,4,6-трихлор-, 1,4,6,9-тетрахлор-Ф. Сульфuriруется Ф. с большим трудом. Нитрование HNO_3 ($d=1,42$) в избытке H_2SO_4 дает 1-нитро-Ф. (15—20%). При действии окислителей (H_2O_2 , надкислот) Ф. образует N , N' -диоксид (т. пл. 204°). Восстановление Ф. гидросульфитом натрия, литийалюмогидридом или гидрирование над Pd или Pt в пиридине приводит к 9, 10-дигидро-Ф.

Способ получения Ф. состоит в конденсации *o*-хинонов с ароматич. *o*-диаминами:



Ф. может быть получен также конденсацией ароматич. нитросоединений с ароматич. аминами в присутствии щелочей (наряду с Ф. образуется его N-окис), внутримолекулярной циклизацией *o*, *o'*-диаминодифениламинов (FeCl_3 , HCl) и *o*-нитродифениламинов ($\text{C}_2\text{O}_4\text{Fe}$, Pb) и другими способами. Производные Ф. находят применение в пром-сти как красители (см. *Азиновые красители*) и в медицине.

Лит.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдер-филда, пер. с англ., т. 6, М., 1960, с. 507; Swan G. A., Felton D. G. I., Phenazines, N. Y.—L., 1957.

Г. Т. Хачатурова.

ФЕНАЗИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ — см. *Азиновые красители*.

ФЕНАКОН (N-фенилэтил-β-хлорпропионамид) $\text{C}_9\text{H}_9(\text{CH}_2)_2\text{NHCO}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$, мол. в. 211,70 — бесцветные кристаллы, горького вкуса, т. пл. 60—64°; мало растворим в воде, растворим в спирте и др. органич. растворителях. Количественное определение Ф. основано на его гидролизе разб. щелочью и определении галогена по Фольгарду. Получают Ф. ацилированием β-фенилэтиламина хлорангидридом β-хлорпропионовой кислоты в воднощелочной среде. Ф. применяют как противосудорожное средство для лечения эпилепсии.

Лит.: Кочетков Н. К., Дудыкина Н. В., Ж. общ. химии, 1957, 27, вып. 5, 1399. Р. Г. Глушков.

ФЕНАМИН (амфетамин, бензедрин, допамин, сульфат рац. β-фенилизопропиламина), мол. в. 368,50, $[\text{C}_9\text{H}_9\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, — белый мелкокристаллич. порошок горького вкуса; т. пл. > 300°; растворим в воде, мало растворим в спирте и нерастворим в эфире. При действии на Ф. BaCl_2 образуется BaSO_4 (белый осадок). Количественно Ф. определяют ацидометрич. титрованием основания, отогнанного после обработки Ф. щелочью. По фармакологич. свойствам Ф. близок к препаратам группы *адреналина*.

Ф. получают гидроаминированием бензилметилкетона в присутствии никелевого катализатора. Ф. обладает стимулирующим действием на центральную нервную систему и применяется гл. обр. в психоневрологич. практике, а также для преодоления усталости и временного повышения физич. и умственной работоспособности; помогает при отравлении наркотиками и снотворными. Применение Ф. требует осторожности.

Лит.: Матигсон О. Ю., Гаркуша Г. А., Ж. общ. химии, 1941, 11, вып. 5, 339; Buděšínský Z., Protiva M., Synthetische Arzneimittel, B., 1961, S. 27.

В. Г. Януцкий.

ФЕНАНТРЕН $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, мол. в. 178 — пластинки (из спирта); т. пл. 101°, т. кип. 332° (испр.), 210—215°/12 мм; d^{25}_4 1,179; n_D 1,59427, теплота испарения 12,66 ккал/моль, уд. теплоемкость (кал/г): 0,097 (93,4°K), 0,130 (137,9°K), 0,195 (210°K), 0,277 (283°K), 0,325 (304,4°K); теплота сгорания Q_D 1684 ккал/моль, криоскопическая константа 12,0°/моль; растворим в эфире, бензоле, хлороформе, ацетоне, умеренно в спирте, метаноле, уксусной кислоте, петролейном эфире, нерастворим в воде; растворы обладают голубой флуоресценцией; сублимируется в виде листочков; пикрат, т. пл. 144° (132,8°). При окислении Ф. дает 9,10-фенантренин и дифеновую к-ту. Легче, чем антрацен, образует продукты присоединения в положениях 9,10 с хлором, бромом и водородом; замещение Н на бром, а также нитрование Ф. происходит в тех же положениях. Ф. легко сульфировается, давая 2-, 3- и 9-моносulфо-кислоты. Получают Ф. из антраценовой фракции кам.-уг. дегтя; известен ряд синтетич. методов его получения; в пром-сти из Ф. получают нек-рые красители.

Лит.: Elsevier's encyclopaedia of organic chemistry, v. 13, ser. 3, N. Y.—Amst., 1946, p. 789; Chemistry of carbon compounds, ed. E. H. Rodd, v. 3, pt B, Amst.—[a. o.], 1956, p. 1426. Л. С. Поваров.

ФЕНАНТРЕНХИНОН $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$, мол. в. 208,21 — оранжевые иглы (из спирта или уксусной к-ты); т. пл. 206—207,5°, т. кип. 360°; растворим в эфире, горячем спирте, частично в бензоле, этилацетате; сублимируется. При окислении Ф. дает дифеновую кислоту, восстанавливается в фенантренин-гидрохинон, дает комплекс с NaHSO_3 , моносемикарбазон, т. пл. около 220° (с разл.); моноксим, т. пл. 158°; диоксим, т. пл. 202°; устойчив к действию хлора; с бромом при нагревании образует продукты замещения: 2-бром-, 3-бром- и 2,7-дибромфенантренинхиноны; нитруется в положении 4; дает типичные для 1,2-дикетонных реакций, напр. с *o*-диаминными образует феназины (см. *Азиновые красители*). Получают Ф. окислением фенантрена CrO_3 в уксусной к-те или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в H_2SO_4 . Применяют для синтетическ. целей для получения красителей типа флавииндулинов и как реактив на *o*-диамины и метилтиофен.

Лит.: Elsevier's encyclopaedia of organic chemistry, v. 13, ser. 3, N. Y.—Amst., 1946, p. 911. Л. С. Поваров.

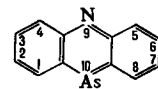
о-ФЕНАНТРОЛИН (1,10-фенантролин) $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, мол. в. 198,23 — белый кристаллический порошок, кристаллизуется из воды с 1 мол. H_2O ; т. пл. 98—102°, безводного 117°; перегоняется без разложения; мало летуч с водяным паром; плохо растворим в воде (в 100 г H_2O растворяется 0,3 г Ф.); растворим в спирте, нерастворим в эфире, растворяется в разб. к-тах. При взаимодействии Ф. с р-ром FeSO_4 образуется красное окрашивание, переходящее при действии солей Се (IV) в голубое.

Ф. образует соединения с Fe (II), Ni, Co, Cu, Cd, Zn и др. Широко используется Ф. для фотометрич. определения Fe (II), с к-рым образует устойчивое, не окисляющееся на воздухе, растворимое комплексное соединение (I), окрашенное в интенсивно-красный цвет. Интенсивность окраски прямо пропорциональна концентрации железа и не зависит от величины pH в границах 2—9. Чувствительность реагента: $\varepsilon = 10\,600$ ($\lambda = 490$ мкм), $\varepsilon = 11\,000$ ($\lambda = 505$ мкм). Железо (III) предварительно восстанавливают сульфидом гидросилиамина или гидрохиноном. Перхлорат-ионы осаждают образующееся соединение.

Внутрикомплексное соединение Ф. с солями железа (II) применяют в аналитич. химии как окислительно-восстановительный индикатор (ферроин), $E_0 = 1,06$. Восстановленная форма индикатора — темно-красная, окисленная — бледно-голубая. Предложены в качестве окислительно-восстановительных индикаторов ряд замещенных Ф. (ферроинов). Получают Ф. взаимодействием *o*-фенилендиамина с глицерином в присутствии серной к-ты и пятиокси мышьяка. Реагент позволяет определять железо в сплавах, металлах, а также биологических объектах.

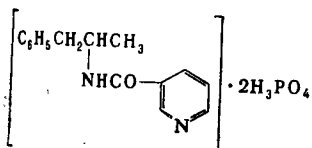
Лит.: Welcher F. J., Organic analytical reagents, v. 3, N. Y.—[a. o.], 1947; Шарло Г., Методы аналитической химии, пер. с франц., М.—Л., 1965; Кольтгоф И. М. [и др.], Объемный анализ, пер. с англ., т. 3, М., 1961. И. П. Ефимов.

ФЕНАРСАЗИН (9-азо-10-арсиноантрацен) $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NAs}$, молекулярный вес 241,10 — мышьяковый аналог феназина; желтоватые кристаллы; т. пл. ~310°; растворим в нитробензоле, умеренно в ксилоле; может быть получен расщеплением нек-рых своих производных при ~200° Ф. сравнительно быстро разлагается. Более устойчивыми и доступными



являются производные Ф., не имеющие двойных связей при N и As (напр., 9-гидро-10-хлор-Ф., т. наз. *аджмист* и др.).

ФЕНАТИН (дифосфат 3-фенилизопропиламида никотиновой кислоты) $C_{15}H_{16}ON_2 \cdot 2H_3PO_4$, мол. вес



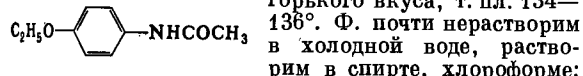
436,3 — бесцветные кристаллы, без запаха, солоно-горького вкуса; т. пл. 162—166°; легко растворим в воде, растворим в спирте, практически нерастворим в эфире.

При добавлении Na_2CO_3 к водному р-ру Ф. выпадает белый хлопьевидный осадок основания Ф., к-рый после извлечения $CHCl_3$ и упаривания растворителя имеет т. пл. 97—100°. Количественно Ф. определяют титрованием щелочью в присутствии насыщенного р-ра NaCl. Основание Ф. получают действием хлорангидрида никотиновой к-ты на фенилизопропиламин (см. *Фенамин*).

Ф. стимулирует действие центральной нервной системы и снижает кровяное давление; применяется при гипертонич. болезнях в ранних стадиях.

Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960.

ФЕНАЦЕТИН (1-этоксип-4-ацетаминобензол), мол. в. 179,22 — бесцветные кристаллы без запаха, слегка горького вкуса; т. пл. 134—136°. Ф. почти нерастворим в холодной воде, растворим в спирте, хлороформе;

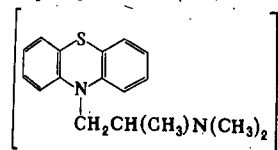


р-ры имеют кислую реакцию. При обработке Ф. разб. HNO_3 р-р окрашивается в желтый цвет и постепенно выпадает желтый осадок 3-нитро-4-ацетаминофенола. Количественно Ф. определяют титрованием $NaNO_2$ после нагревания с HCl и добавления КВг. Ф. получают действием на *p*-фенетидин уксусной к-ты и уксусного ангидрида.

Ф. обладает жаропонижающим, болеутоляющим и противовоспалительным действием; применяют при невралгиях, головных болях, воспалительных заболеваниях.

Лит.: Швицер Ю., Производство химико-фармацевтических и техно-химических препаратов, пер. с нем., М.—Л., 1934.

ФЕНЕРГАН [дипразин, прометадин, аллерган, хлоргидрат 10-(2'-диметиламино-*n*-пропил)-фенотиазина] $C_{17}H_{20}N_2S \cdot HCl$, мол. в. 320,89 — белый кристаллич. порошок, т. пл. 221—225°, очень хорошо растворим в спирте, воде и хлороформе, нерастворим в эфире. При стоянии на свету Ф. и его водные растворы темнеют. При нагревании Ф. с разб. HNO_3 в спирте появляется исчезающая красная окраска. Количественно Ф. определяют титрованием щелочью в смеси вода — спирт — хлороформ.



Ф. получают конденсацией 2-хлор-3-диметиламинопропана с фенотиазином в присутствии щелочи. По фармакологич. свойствам Ф. близок к аминазину. Ф. обладает сильной противогистаминной активностью и действует на центральную нервную систему; применяют гл. обр. при лечении аллергич. заболеваний, морской и воздушной болезни, а также в психоневрологич. практике.

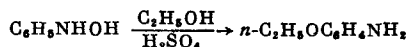
Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960; Charentier P., Compt. rend., 1947, 225, 306; 1951, 232, 415.

ФЕНЕТИДИНЫ (этоксанилины, аминафенетолы) $C_9H_{11}NO$, мол. в. 137,18 — этиловые эфиры орто-, мета- и пара-аминофенолов.

Ф. — маслянистые бесцветные жидкости, быстро темнеющие на воздухе и на свету; нерастворимы в воде, растворяются в разбавленных кислотах и большинстве органических растворителей. *o*-Ф. при действии брома дает 3,5-дибром-2-амино-фенетол, при нагревании с этилбромидом образует этил-*o*-фенетидин. Получают *o*-Ф. восстановлением *o*-нитрофенетолу цинковой пылью и используют для син-

	<i>o</i> -Ф.	<i>m</i> -Ф.	<i>p</i> -Ф.
Т. пл., °C	ниже—20	—	2,4
Т. кип., °C	228—230; 108,6/10 мм	248; 124—128/11 мм	254,2—254,7
$d_4^{15,9}$	—	—	1,0652
$n_D^{15,9}$	—	—	1,5572
Константа основности (25°) K_B	$2,97 \cdot 10^{-10}$	—	$2,15 \cdot 10^{-9}$

теза нек-рых красителей. *m*-Ф. получают восстановлением 3-нитрофенетолу. *p*-Ф. при окислении образует основной краситель 4,4-диэтоксизаобензол, при нитровании дает 2-нитро-4-аминофенетол, при сульфировании — 4-аминофенетолсульфокислоту-2, с бромом образует 3,5-дибром-4-аминофенетол. *p*-Ф. получают перегруппировкой фенилгидроксиламина в спиртовом р-ре серной к-ты:



а также восстановлением 4-нитрофенетолу. *p*-Ф. используют в синтезе триарилметановых красителей, а также для получения лекарственных препаратов. Производным *p*-Ф. является дульцин $C_2H_5OC_6H_4NHCONH_2$, вещество сладкого вкуса (в 200 раз слаще сахара).

Лит.: Chemistry of carbon compounds, ed. E. H. Rodd, v. 3, pt A, Amst.—[a. o.], 1956, p. 155, 452; Kirk, v. 1, N. Y., 1952, p. 857, 928; v. 13, N. Y., 1954, p. 563.

Л. С. Поваров.

ФЕНЕТОЛ (этилфениловый эфир) $C_8H_5OC_2H_5$, мол. в. 122,1 — бесцветная жидкость, приятного запаха; т. пл. —29,52°; т. кип. 170°/760 мм, 108,4°/100 мм; d_4^{20} 0,96514; n_D^{20} 1,50735, теплота сгорания Q_p 1057,23 ккал/моль, дипольный момент $\mu=1,0 D$; Ф. растворим в спирте, эфире, нерастворим в воде; легко летуч с водяным паром, образует с водой азеотроп с т. кип. 97,3° и содержанием Ф. 41 вес. %. 48%-ная НВг при нагревании разлагает Ф. на фенол и бромистый этил. Ф. получают действием на фенол этилхлорида или диэтилсульфата; применяют Ф. как промежуточный продукт в органич. синтезе и для кристаллизации органич. соединений.

Лит.: Вайсбергер А. [и др.], Органические растворители, пер. с англ., М., 1958, с. 122, 348; Химические реактивы и препараты, М.—Л., 1953, с. 521.

Л. С. Поваров.

ФЕНИЛАЛАНИН (α -амино- β -фенилпропионовая кислота) $C_9H_9CH_2CH(NH_2)COOH$, мол. в. 165,19 — кристаллы; растворим в воде. Ф. существует в виде: L-Ф., т. пл. 284° (с разл.), $[\alpha]_D^{25} = -34,5^\circ$ (вода), pK_1

(COOH) 1,83, pK_2 ($\bar{N}H_3$) 9,13, pI 5,91, вкус слегка горьковатый; D-Ф., т. пл. 283—284° (с разл.), $[\alpha]_D^{25} = +35^\circ$ (вода), имеет сладкий вкус; D, L-Ф., т. пл. 271—273°, умеренно растворим в спирте.

Ф. образует производные: а) D, L-Ф.: амид, т. пл. 138—140° (из хлороформа); N-формил, т. пл. 168—169° (из воды); N-бензоил, т. пл. 187—188°; метиловый эфир, т. кип. 141°/12 мм, n_D^{20} 1,5203, d_4^{22} 1,096; этиловый эфир, т. кип. 143°/10 мм, d_4^{15} 1,065; б) L-Ф.: пикрилат, т. пл. 208° (с разл.); N-формил, т. пл. 167° (из воды); N-хлорацетил, т. пл. 126° (из воды);

в) D-Ф.: тозилат, т. пл. 164—165° (из водн. спирта); N-формил, т. пл. 167°; N-бензоил, т. пл. 146—148°.

Ф. дает *ксантопротеиновую реакцию*, м. б. осажден 2,5-дибромбензосульфокислотой. При нагревании Ф. декарбоксилируется с образованием β-фенилэтиламина.

Синтетически Ф. можно получить из малонового эфира и хлористого бензила, из бензальдегида и гипшуровой к-ты через азлактон и др. способами.

Ф. широко распространен в природе: L-Ф. входит в состав почти всех белков, в частности *инсулина*, яичного белка, гемоглобина и др. Ф. — незаменимая аминокислота (для человека и животных). Для взрослого человека суточная потребность в Ф. составляет 1,1 г.

Лит.: Кочетков Н. К., Торгов И. В., Вотвины К. М., *Химия природных соединений*, М., 1961; Штрауб Ф. В., *Биохимия*, пер. с венг., Будапешт, 1963; Майстер М., *Биохимия аминокислот*, пер. с англ., М., 1961; Каррер П., *Курс органической химии*, пер. с нем., Л., 1960.

ФЕНИЛАРСОНОВАЯ КИСЛОТА $C_6H_5AsO(OH)_2$, мол. в. 202,04 — белый кристаллич. порошок; т. пл. 158°; при нагревании выше 120° постепенно разлагается с образованием ангидрида; мало растворима в холодной воде, лучше — в горячей и спирте, нерастворима в хлороформе. Ф. к. устойчива к окислителям, ядовита. Ф. к. широко используют в аналитич. химии для осаждения и гравиметрич. определения различных элементов. Ф. к. в 1 н. р-ре осаждает Zr в присутствии Al, Be, Bi, Cu, Fe (II), Mn, Ni, редкоземельных элементов, при прибавлении H_2O_2 Ti (IV) остается в р-ре. В ацетатно-уксуснокислом р-ре Ф. к. осаждает Th, Ti (IV), Zr, Hf, Ce (IV), Sn (IV), при этом Al, редкоземельные и др. элементы остаются в р-ре. Этот же реагент м. б. использован для осаждения и отделения Bi (в слабокислой среде) от Cd (в присутствии KCN), Co, Cu, Hg (II), Ni, Ag, а также для осаждения Nb и Ta. При прокаливании всех осадков образуются окислы, к-рые взвешивают. Среди других представителей арсоновых к-т как аналитич. реагенты используются: *n*-оксифениларсоновая к-та для осаждения из кислых р-ров Th, Ti (IV), Sn (IV) и др.; *n*-бутилфениларсоновая к-та для осаждения Zr, Th, Ti (IV), Sn (IV), U (IV) и Ce (IV) с отделением от других катионов. Нек-рые азопроизводные арсоновых к-т образуют окрашенные осадки.

Получают Ф. к. взаимодействием р-ра мышьяковистокислого натрия с хлористым фенилдиазонием в присутствии солей меди с последующей обработкой соляной к-той.

Лит.: Шарло Г., *Методы аналитической химии*, пер. с франц., М.—Л., 1965.

ФЕНИЛАЦЕТИЛЕН $C_6H_5C\equiv CH$, мол. в. 102, 14 — жидкость, т. пл. — 44,8°, т. кип. 142,4°; d_4^{20} 0,930;

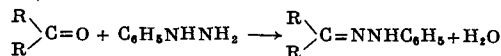
n_D^{20} 1,5489. Ф. можно получить отщеплением HX от α- и β-галогеностирола и дигалогенстирола действием оснований (KOH в спирте, NaNH₂ в жидком аммиаке). Подобно ацетилену, Ф. дает осадки фенилацетиленидов серебра и меди с аммиачными р-рами AgNO₃ и Cu₂Cl₂. Ф. легко образует с натрием в эфире $C_6H_5C\equiv CNa$. При гидратации разб. H₂SO₄ Ф. дает ацетофенон $C_6H_5COCH_3$, а присоединением галогеноводородов — α- и β-галогеностирола и α, α-дигалогенэтилбензол. Ф. активно вступает в *диеновый синтез*.

Лит.: Organic synthesis. Collective volume 1, N. Y.—L., 1932, p. 428; Chemistry of carbon compounds, ed. E. H. Rodd, v. 3, pt B, Amst.—[a. o.], 1956, p. 963.

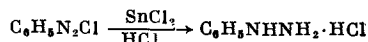
ФЕНИЛГИДРАЗИН $C_6H_5NHNH_2$, мол. в. 108,14 — маслянистая жидкость с неприятным запахом; т. пл. 19,6°, т. кип. 243,5° (с разл.), 115,8°/10 мм; d_4^{20} 1,098; n_D^{20} 1,6081. Ф. хорошо растворим в эфире, спирте, хлороформе, бензоле и мн. др. органич. растворителях; умеренно растворим в воде, с к-рой образует гидрат с т. пл. 24°. Ф. слабое основание, константа

диссоциации $K=1,62 \cdot 10^{-9}$ (25°); на воздухе, в результате окисления окрашивается; сильный восстановитель, на холоду реагирует с фелинговой жидкостью. При нагревании выше 300° Ф. разлагается с образованием C_6H_6 , $C_6H_5NH_2$, N_2 , NH_3 .

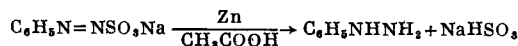
Ф. очень легко реагирует с соединениями, содержащими карбонильную группу, образуя фенилгидразоны:



Последние представляют собой хорошо кристаллизующиеся, малорастворимые соединения, используемые для идентификации альдегидов и кетонов. С оксигидридами и кетонами при нагревании Ф. образует труднорастворимые соединения типа *оазаонов*; последние используются для идентификации сахаров. Ф. получают восстановлением солей диазония р-ром SnCl₂ в соляной к-те:



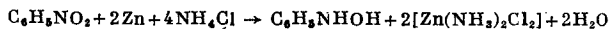
и восстановлением цинком в уксусной к-те диазосульфатов:



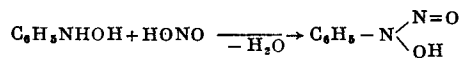
Ф. — полупродукт синтеза нек-рых красителей, лекарственных препаратов (напр., пирамидона, антипирина); для качественного и количественного определения карбонильных соединений чаще пользуются 2,4-динитрофенилгидразином (красные иголки с т. пл. 498°). Ф. ядовит, вызывает экзему.

Лит.: Химические реактивы и препараты, под общ. ред. В. И. Кузнецова, М.—Л., 1953.

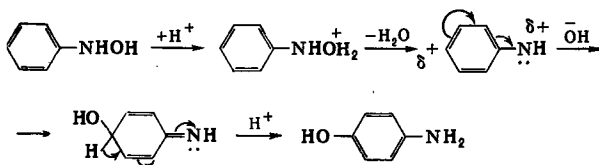
N-ФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИН (β-фенилгидроксиламин) C_6H_5NHOH , мол. в. 109,12 — бесцветные кристаллы, т. пл. 81—82°; ограниченно растворим в воде (1 г Ф. растворяется в 50 г холодной и 10 г горячей воды), хорошо растворим в спирте, эфире, хлороформе, сероуглероде, горячем бензоле, умеренно — в лигровине; постепенно разлагается при хранении в обычных условиях. Ф. — наиболее доступный и изученный β-арилгидроксиламин (см. *Гидроксиламина производные*). Лучший способ получения Ф. — восстановление нитробензола в нейтральной среде (цинковой пылью в водном р-ре хлористого аммония или амальгамой алюминия во влажном эфире):



Ф. — слабое основание, с минеральными к-тами образует соли; обладает сильными восстановительными свойствами: на холоду восстанавливает аммиачный р-р окиси серебра и фелингову жидкость, кислородом воздуха (или бихроматом калия) легко окисляется в нитрозобензол; при ацилировании Ф. дает N-ацил-N-фенилгидроксиламины; с альдегидами образует *нитроны*. Практич. значение имеет реакция Ф. с азотистой к-той, приводящая к N-нитрозо-N-Ф.:



аммонийную соль последнего (*купферон*) применяют в аналитич. химии. Важной реакцией Ф. является легкая идущая под влиянием разб. минеральных к-т (напр., серной) перегруппировка в *n*-аминофенол:



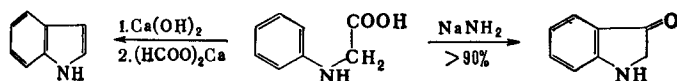
N, N-дифенилгидроксиламин (бесцветные кристаллы, т. пл. 60°) получают взаимодействием нитрозобензола с фенилмагнийбромидом:



При окислении N, N-дифенилгидроксиламина окисью серебра образуются красные кристаллы дифенилокси

азота: $(C_6H_5)_2N-OH \rightarrow (C_6H_5)_2\overset{+}{N}-\overset{-}{O}$; последняя представляет собой свободный радикал (см. *Радикалы свободные*). В. Н. Фросин.

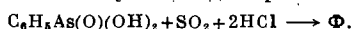
N-ФЕНИЛГЛИЦИН (N-фенилгликокол, N-фениламиноуксусная кислота) $C_6H_5NHCH_2COOH$, мол. в. 151,16 — бесцветные кристаллы с т. пл. 127°, умеренно растворимые в воде, плохо — в спирте и эфире. Получают Ф. нагреванием анилина с хлоруксусной к-той или гидролизом нитрида Ф., к-рый может быть синтезирован по Штреккера или *Зелинского* — *Стадника* реакции. Эфиры Ф. образуются также из анилина и эфиров диазоуксусной к-ты. При нагревании Ф. циклизуется в 2,5-дикето-1,4-дифенилпиперазин. Кальциевая соль Ф. при нагревании с формиадом натрия дает индол. При сплавлении Ф. с едкими щелочами (лучше с амидом натрия) образуется *индоксил* — промежуточный продукт в синтезе *индиго*:



Ф. применяют в промышленном синтезе индиго. Лит.: Chemistry of carbon compounds, ed. E. H. Rodd, v. 3, pt. A, Amst. — [a. o.], 1954, p. 208. Н. П. Гамбарян.

ФЕНИЛДИХЛОАРСИН $C_6H_5AsCl_2$, мол. вес 222,93 — бесцветная жидкость; т. пл. —20°; т. кип. 257°/760 мм (с разл.); d_4^{20} 1,625; $n_D^{15,3}$ 1,6386; давление насыщенного пара 0,014 мм (15°), летучесть (макс. концентрация) 0,274 мг/л (20°), практически нерастворим в воде, хорошо растворим в большинстве органич. растворителей. Ф. гидролизуетс водой с образованием *фениларсиноксида*; при взаимодействии с алкоголями образуются эфиры фенилмышьяковистой к-ты; с аммиаком Ф. образует фениларсинимид; с первичными и вторичными аминами — хлорангидриды алкил (диалкил) амидов фенилмышьяковистой к-ты. При взаимодействии Ф. с сероводородом образуется фениларсинсульфид, с хлором — фениларсентетрахлорид.

Ф. может быть получен след. образом:

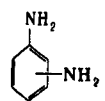


или разложением двойных солей арилдиазонийгалогенидов с галогенидами металлов в присутствии металлич. порошков (реакция А. Н. Несмеянова).

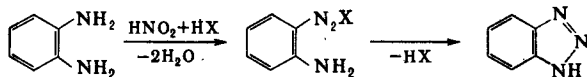
Ф. действует на верхние дыхательные пути, вызывая чихание и кашель. Ф. применялся как ОВ в первую мировую войну.

Лит. см. при ст. *Отравляющие вещества*. Р. Н. Стерлин.

ФЕНИЛЕНДИАМИНЫ, молекулярный вес 108,14 — известны 3 изомера; все они бесцветные кристаллы, темнеющие на свету и на воздухе. *o*-Ф. кристаллизуется в виде листочков (из воды) или пластинок (из хлороформа); т. пл. 102°, т. кип. 256—258°/760 мм (с разл.); хорошо растворим в спирте, эфире, хлороформе, горячей воде; сублимируется. *m*-Ф. — ромбич. кристаллы (из спирта); т. пл. 63—64°, т. кип. 287°/760 мм, 147°/10 мм; d_4^{20} 1,4241; $n_D^{17,7}$ 1,63390; легко растворим в воде, спирте, меньше в эфире. *p*-Ф. — пластинки (из эфира); т. пл. 147° (140°), т. кип. 267°/760 мм; растворим в спирте, эфире, хлороформе, бензоле, мало растворим в холодной воде; сублимируется.



С минеральными кислотами Ф. образуют растворимые в воде соли (нерастворим в воде лишь сульфат *n*-Ф.); Ф. легко ацилируются и диазотируются (кроме *o*-Ф.) по одной и двум аминогруппам; *o*-Ф. при диазотировании образует циклич. диазоиминосоединение (I):



С бензальдегидом Ф. дают моно- и бис-бензилиденпроизводные; при окислении окисями серебра или свинца *o*- и *p*-Ф. дают *o*- и *p*-бензохинондиимины; MnO_2 окисляет *p*-Ф. в бензохинон; *m*-Ф. при нагревании с 10%-ной HCl образует резорцин; при действии хлора в уксусной к-те или $KClO_3$ и HCl *p*-Ф. дает *хлоранил*.

o-Ф. получают восстановлением *o*-нитроанилина, а также действием на *o*-хлоранилин или *o*-дихлорбензол водного р-ра аммиака под давлением при 150° в присутствии меди; *m*-Ф. получают восстановлением *m*-динитробензола; *p*-Ф. — восстановлением *p*-нитроанилина или аминазобензола, а также действием на *p*-дихлорбензол водного аммиака в присутствии $CuSO_4$.

Ф. находят широкое применение в произ-ве красителей, для синтетич. и аналитич. целей. Так, *o*-Ф. служит реактивом на diketоны, с к-рыми дает хиноксалины, на карбоновые к-ты и альдегиды, с к-рыми образует бензимидазолы; разб. водный р-р хлоридрата *m*-Ф. дает интенсивную коричневую окраску с азотистой к-той и используется для определения нитрит-иона. *m*-Ф. и *p*-Ф. используют в синтезе азиновых, оксазиновых и тиазиновых красителей. Несимметричный N,N-диэтил-*p*-фенилдиаминсульфат является основным проявляющим веществом в *цветной фотографии*. При попадании на кожу он вызывает сильное раздражение. Все Ф. обладают токсич. действием на центральную нервную систему, расширяют сосуды слизистых оболочек, действуют на кровь, превращая оксигемоглобин в метгемоглобин.

Лит.: Chemistry of carbon compounds, ed. E. H. Rodd, v. 3, pt. A, Amst. — [a. o.], 1954, p. 226—27; Kirk, v. 10, N. Y., 1952, p. 378; Воронцов Н. Н., Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, 4 изд., М., 1955, с. 275, 276. Л. С. Поваров.

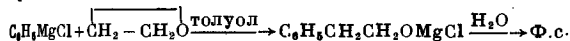
ФЕНИЛИЗОЦИНАТ (фениловый эфир изоциановой к-ты, карбанил) $C_6H_5-N=C=O$, мол. в. 119,12 — бесцветная резко пахнущая жидкость; т. пл. —31,3°, т. кип. 165,6°/760 мм, 100,6°/100 мм, 48°/10 мм; d_4^{20} 1,0954; n_D^{20} 1,5362; раздражает слизистые оболочки глаз; хорошо растворим в эфире, хлороформе, бензоле; водой разлагается. Ф. — простейший ароматич. изоцианат (см. *Изоцианаты*); его широко используют для идентификации спиртов, фенолов и др. оксисоединений. Получают Ф. взаимодействием анилина с фосгеном.

В. Н. Фросин.

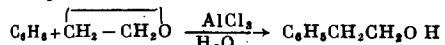
ФЕНИЛИН (атромбон, диндеван, 2-фенилиндандион-1,3) $C_{15}H_{10}O_2$, мол. в. 222,25 — белый кристаллич. порошок со слабо горьким вкусом, т. пл. 146—147°; плохо растворим в воде, хорошо растворим в спирте, хлороформе, бензоле и др. органич. растворителях. В конц. H_2SO_4 Ф. растворится, окрашиваясь при этом в темно-фиолетовый цвет, к-рый при разбавлении водой исчезает; в щелочах, соде и аммиаке окрашивается в красный цвет. Ф. окисляется азотистой к-той и изоамилнитритом с образованием дифенилбис-индандиона; Cl^- , Br^- , NO_2^- и SCN^- — легко замещают активный водород в Ф. С формальдегидом



ФЕНИЛЭТИЛОВЫЙ СПИРТ (2-фенилэтанол, бензилкарбинол) $C_6H_5CH_2CH_2OH$, мол. в. 122,16 — бесцветная жидкость с запахом роз; т. пл. — 27°, т. кип. 220—222°; d_4^{15} 1,0235; n_D^{17} 1,5337. В 100 г воды (20°) растворяется 1,6 г Ф. с.; с эфиром и спиртом смешивается в любых отношениях. Ф. с. присутствует в розовом масле (25—65%), а также в гвоздичном, гераниевом и неролиевом маслах. При перегонке над безводным КОН он образует стирол (качественная реакция). Синтетически Ф. с. получают гл. обр. реакцией Гриньяра:



или конденсацией бензола с окисью этилена в присутствии $AlCl_3$:

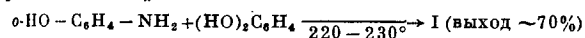


Для получения Ф. с. можно также использовать *Бью—Блана восстановление* эфиров фенилуксусной к-ты, каталитич. восстановление над Ni или Cu эфиров гидрокориичной к-ты, восстановление фенилацетальдегида и др. методы. Из лепестков розы Ф. с. в смеси с другими душистыми веществами получают перегонкой с водяным паром. Ф. с. широко применяют в парфюмерных композициях с запахами розы и как основу композиций с запахами жасмина, нарцисса, ландыша и др. Эфир Ф. с. и капроновой к-ты имеет запах меда; его применяют в пищевой пром-сти. Изомерный Ф. с. — 1-фенилметилкарбинол $C_6H_5CH(OH)CH_3$, бесцветная жидкость с запахом, близким к гиацинтовому; т. кип. 202—204°; d_4^{15} 1,015; n_D^{20} 1,5257; его получают восстановлением ацетофенона, из ацетальдегида и фенилмагнигхлорида по Гриньяру и др. способами; изомер Ф. с. используют менее широко, лишь в особо тонких композициях.

Лит.: Рутковский Б. Н., Эфирные масла, т. 1, М.—Л., 1931; Исагулянц В. И., Синтетические душистые вещества, 2 изд., Ереван, 1946; Шорыгин П. П., Избранные труды, М.—Л., 1950; Химия и технология душистых веществ, под ред. Б. Н. Тютюнникова, М., 1953. В. Н. Кулаков.

ФЕНОКСАЗИН (дибензооксазин) $C_{12}H_8NO$, мол. в. 183,21 — лиственный из спирта, т. пл. 156°. Ф. растворяется в органич. растворителях с фиолетовой флуоресценцией, в H_2SO_4 — с фиолетово-красной окраской. При кипячении с $(CH_3CO)_2O$ Ф. дает N-ацетилфеноксазин, т. пл. 142°, к-рый при действии HNO_3 (d 1,46) в уксусной к-те образует 2,7-динитро-10-ацетил-Ф., т. пл. 192°. При окислении $FeCl_3$ в CH_3COOH Ф. переходит в феноксазон (II).

Ф. получают при нагревании o-аминофенола с пирокатехином или с хлоргидратом o-аминофенола:



Ф. может быть получен также нагреванием 2-нитро-2'-оксидифениламинов с NaOH и другими методами. Производные Ф. используют гл. обр. как красители (см. *Оксазиновые красители*).

Лит.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфила, пер. с англ., т. 6, М., 1960, с. 551—568.

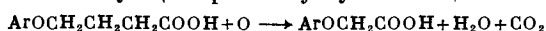
С. Н. Буренко.

ФЕНОКСИАЛКИЛКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ — феноксипропионовые и феноксимасляные к-ты, применяемые в качестве гербицидов (для борьбы с двудольными сорными растениями в посевах злаков и нек-рых др. культур). Важнейшие Ф. к. и нек-рые их свойства приведены в таблице.

Название, формула	Т. пл., °С	Растворимость в воде, мг/100 мл (20°)	ЛД ₅₀ , мг/кг
4-Хлор-2-метилфеноксипропионовая кислота (2М-4ХП) $ClC_6H_4(CH_3)OCH(CH_3)COOH$	93—94	62	650
2,4-Дихлорфеноксипропионовая кислота (2,4-ДП) $Cl_2C_6H_3OCH(CH_3)COOH$	117—119	35	8000
2, 4, 5-Трихлорфеноксипропионовая кислота (2,4,5-ТП) $Cl_3C_6H_2OCH(CH_3)COOH$	179—181	14	650
4-Хлор-2-метилфенокси-γ-масляная кислота (2М-4ХМ) $ClC_6H_4(CH_3)O(CH_2)_3COOH$	101	4,4	700
2,4-Дихлорфенокси-γ-масляная кислота (2,4-ДМ) $Cl_2C_6H_3O(CH_2)_3COOH$	117—119	5,3	700
2,4,5-Трихлорфенокси-γ-масляная кислота (2,4,5-ТМ) $Cl_3C_6H_2O(CH_2)_3COOH$	114—115	—	—

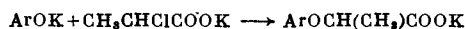
Кроме веществ, приведенных в таблице, к Ф. к. относится также 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д).

Механизм действия Ф. к. основан на их окислении в большинстве растений (кроме бобовых) с переходом в соответствующие арилоксиуксусные к-ты:



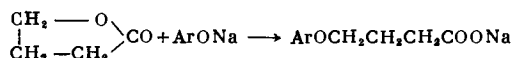
Такому окислению в растениях и под влиянием нек-рых почвенных микроорганизмов могут подвергаться все арилоксиалкилкарбонные к-ты, содержащие нечетное число CH_2 -групп между карбоксилем и эфирным кислородом.

Феноксипропионовые к-ты получают взаимодействием хлорпропионатов щелочных металлов с фенолятами:



или действием на соответствующие феноксипропионовые к-ты хлором. Как в первом, так и во втором случае получают рацематы, из к-рых оптич. изомеры могут быть выделены кристаллизацией их солей с оптически активными основаниями (цинхином, стрихнином, морфином и др.). D-изомеры физиологич. активны для растений, L-изомеры неактивны.

Арилоксимасляные к-ты лучше всего получают при взаимодействии бутиролактона с соответствующими фенолятами щелочных металлов:



Из пропионовых к-т наиболее широко для борьбы с сорными растениями, устойчивыми к 2,4-дихлорфеноксиуксусной к-те, применяют 4-хлор-2-метилфеноксипропионовую к-ту, к-рая хорошо уничтожает лебеду, звездочку и др. сорняки. Из масляных к-т практическое применение находят 4-хлор-2-метилфенокси-γ-масляная к-та — для борьбы с двудольными сорными растениями в посевах зернобобовых и бобовых культур и 2,4-дихлорфенокси-γ-масляная к-та для борьбы с сорняками в посевах люцерны и др. бобовых.

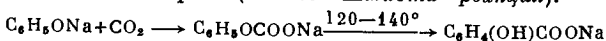
Ф. к. применяют в виде их солей со щелочными металлами или органич. аминами.

Лит.: Мельников Н. Н., Баскаков Ю. А., Химия гербицидов и регуляторов роста растений, М., 1962; Справочник по применению гербицидов, М., 1964.

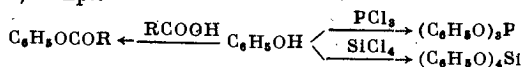
Н. Н. Мельников.

ФЕНОЛ (оксibenзол, карболовая кислота) C_6H_5OH , мол. в. 94,11 — бесцветные розовеющие при хранении кристаллы с характерным запахом: т. пл. $40,9^\circ$; т. кип. $181,75^\circ$, $120,2^\circ/100$ мм, $73,5^\circ/10$ мм; d_4^{25} 1,0576; n_D^{25} 1,5426, теплота плавления 28,6 кал/г, скрытая теплота испарения 117,7 кал/г (100°), 103,4 кал/г (182°); образует азеотропные смеси: с водой (9,2% Ф., т. кип. $99,6^\circ$), кумолом (37% Ф., т. кип. $170,5^\circ$), октанолом (13% Ф., т. кип. 183°), анилином (42% Ф., т. кип. $186,2^\circ$). Ф. хорошо растворим в спирте, эфире, ацетоне, хлороформе; в 100 г воды при 15° растворяется 8,2 г Ф., критич. темп-ра взаимной растворимости в системе фенол—вода $65,85^\circ$. Фенилбензоат, т. пл. 71° ; 2,4,6-трибромфенол, т. пл. 96° ; дифенилуретан, т. пл. $104-105^\circ$.

Ф. обладает слабокислотными свойствами: константа диссоциации $1,3 \cdot 10^{-10}$ (25°). При действии щелочей Ф. образует феноляты. При комнатной темп-ре фенолят натрия образует с CO_2 натриевую соль фенилугольной к-ты, к-рая при нагревании перегруппировывается в салицилат натрия (Кольбе—Шмидта реакция):

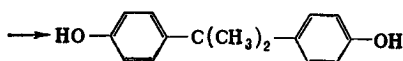


Сложные эфиры карбоновых к-т удобно получать этерификацией Ф. к-тами. Сложные эфиры минеральных к-т синтезируют из соответствующих хлорангидридов и Ф., напр.:



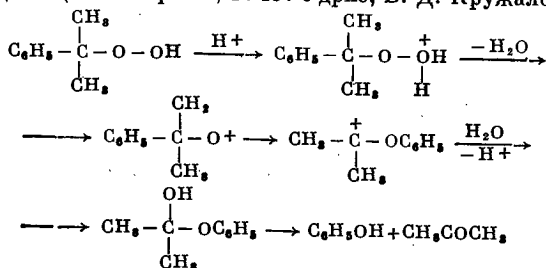
Ф. вступает в реакции электрофильного замещения: с бромом получается гл. обр. 2,4,6-трибромфенол, нитрованием конц. HNO_3 — пикриновая к-та (тринитрофенол), нитрозированием — *n*-нитрозофенол, действием H_2SO_4 — смесь *o*- и *p*-фенолсульфокислот, реакцией с алкилгалогенидами, спиртами или олефинами в присутствии кислотных катализаторов образуются алкилфенолы.

С ацетоном Ф. превращается в дифенилолпропан:

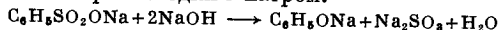


Фталевый ангидрид конденсируется с Ф., образуя фенолфталеин. С формальдегидом Ф. дает смолы феноло-формальдегидные. При кипячении Ф. с цинковой пылью он восстанавливается в бензол. При гидрировании Ф. над никелем образуется циклогексанол (часто с примесью циклогексанола). Окисление Ф. приводит к разным продуктам в зависимости от окислителя и условий реакции (см. Окисление органических соединений).

Современный метод промышленного синтеза Ф. основан на расщеплении к-тами гидроперекиси изопропилбензола; продуктами реакции являются фенол и ацетон (П. Г. Сергеев, Р. Ю. Удрис, Б. Д. Кужалов):



Кроме того, Ф. получают сплавлением фенолсульфокислого натрия с едким натром:



а также гидролизом хлорбензола в жидкой фазе при 300° и давлении 200—280 атм в присутствии щелочей или в паровой фазе при 420° над окисью алюминия. Нек-рое значение имеет получение Ф. окислением бензола и толуола. Ф. также выделяют из каменноугольной смолы.

Ф. применяют в производстве феноло-формальдегидных смол, капролактама, пикриновой к-ты, разнообразных красителей и пестицидов, лекарственных веществ, напр. салициловой к-ты, салола, аспирина. Из Ф. готовят алкилфенолы, к-рые служат присадками к бензинам и маслам; на их основе также производят поверхностно-активные вещества. Ф. применяют и как антисептик.

Качественные реакции на Ф.: с р-ром хлорного железа — фиолетовое окрашивание, исчезающее при подкислении; при действии бромной воды — образование белого осадка трибромфенола; с гипохлоритом натрия в р-ре аммиака — синяя окраска, переходящая в ярко-красную при подкислении соляной к-той. Для количественного определения Ф. используют йодометрию и бромометрию.

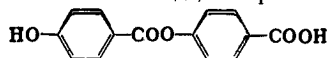
При попадании Ф. на кожу он вызывает местные «ожоговые» явления; при длительном контакте и поражении 0,5—0,25 поверхности тела — смертельный исход. Предельно допустимая концентрация в воздухе 0,005 мг/л.

Ф. находится во многих промышленных сточных водах (произ-ва пластмасс, коксохимич. заводов, анилинокрасочных и др.); предельно допустимая концентрация фенолов в местах водопользования 0,001—0,002 мг/л (см. Воды сточные).

Лит.: Кужалов Б. Д., Голованенко Б. И., Совместное получение фенола и ацетона, М., 1963; Пластические массы, 1961, № 10, 69; В е m a n R., Die technische und wirtschaftliche Bedeutung des Phenols, B., 1954; D i e r i c h s A., K u b i c k a R., Phenole und Basen, B., 1958; К р о p e H., Moderne technische Phenol-Synthesen, I Chem.-Ingr.-Techn., 1964, 36, № 7, 759; L i n d n e r O., Moderne technische Phenol-Synthesen, II, там же, 1964, 36, № 7, 769.

Э. Е. Нифантьев.

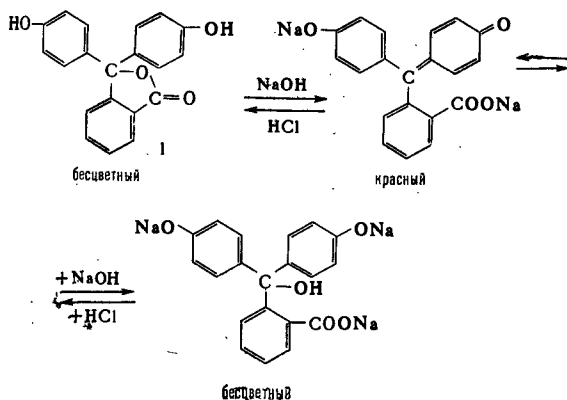
ФЕНОЛОКИСЛОТЫ — ароматич. оксикислоты, содержащие одну или несколько гидроксильных групп, связанных непосредственно с ароматическим ядром. Известны все три (*o*-, *m*- и *p*-) монооксibenзойные к-ты (*o*-изомер — салициловая кислота); диоксикислоты (напр., 3,4-диоксibenзойная, т. наз. протокатеховая кислота); триоксикислоты (напр., 3, 4, 5-триоксibenзойная, т. наз. галловая кислота); окситолуиловые (напр., 4, 6-диокси-*o*-толуиловая, т. наз. орселлиновая к-та) и др. Многие Ф. содержатся в растениях как в свободном состоянии, так и в виде солей, сложных эфиров и др. производных. Ф. — бесцветные кристаллич. вещества, трудно растворимые в холодной и легко — в горячей воде, растворимые в спирте и эфире. Водные и спиртовые р-ры Ф. окрашиваются хлорным железом в фиолетовый цвет (салициловая к-та), в зеленый, переходящий при добавлении соды в синий, и затем — в красный (протокатеховая к-та), красно-фиолетовый (орселлиновая к-та) и т. д. При нагревании выше темп-ры плавления многие Ф. декарбоксилируются с образованием фенолов. Так, протокатеховая к-та превращается в пирокатехин, орселлиновая — в орсин, галловая — в пирогаллол и т. д. Последняя реакция используется для получения пирогаллола. Важными производными Ф. являются т. наз. депсиды — сложные эфиры Ф. В зависимости от числа фенолокислотных остатков различают дидепсиды, тридепсиды и т. д.; напр.:



Денсиды широко распространены в природе; многие из них содержатся в лишайниках, входят в состав таннинов и др. продуктов растительного происхождения. Так, одно из простейших дубильных веществ — лекарственная к-та (т. пл. 166°), являющаяся диденсидом орсеиновой к-ты, выделена из нек-рых видов лишайников; диденсид галловой к-ты — *м-дигалловая к-та* (т. пл. 288°), вместе с галловой составляет основу китайского и нек-рых др. видов таннина; Ф. получают либо из природных продуктов (напр., галловую к-ту обычно готовят кислотным гидролизом водного экстракта чернильных орешков), либо синтетически — карбоксилированием фенолов (напр., салициловую к-ту производят в промышленности *Коальбе-Шмидта реакцией*). Карбоксилирование особенно легко (простым нагреванием с водным р-ром карбоната аммония или бикарбоната калия) происходит в случае двух и многотомных фенолов с гидроксильными группами в *м-положении*. Многие Ф. и их производные применяют как лекарственные препараты, полупродукты и т. д.

В. Н. Фросин.

ФЕНОЛФТАЛЕИН (лаксол, пурген, 4,4'-диоксифталофенон) $C_{20}H_{14}O_4$, мол. в. 318,33 — бесцветный кристаллич. порошок без запаха и вкуса, т. пл. 259—263°, почти нерастворим в воде, растворим в спирте, мало растворим в эфире. При растворении Ф. (I) в разб. растворах щелочей последние окрашиваются в малиново-красный цвет, обесцвечивающийся при прибавлении избытка к-ты, а также в сильно щелочном р-ре. Происходящие при этом процессы могут быть изображены схемой:



При сплавлении Ф. с NaOH образуется 4,4'-диоксифенол, а при нагревании с конц. H_2SO_4 — фенол и β -оксинантрахион. Получают Ф. сплавлением фенола с фталевым ангидридом при 105—110° в присутствии $ZnCl_2$. Ф. широко применяется в аналитич. химии как индикатор (область перехода pH 8,2—10) и как слабительное средство в медицине (под названием «пурген»).

Лит.: Коган И. М., Химия красителей, 3 изд., М., 1956; Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960. В. А. Засосов.

ФЕНОЛЫ — ароматические соединения, имеющие гидроксильные группы, непосредственно связанные с ароматич. ядром. По числу гидроксильных различают одноатомные, двухатомные и многоатомные Ф. Простейший из всех Ф., первый член гомологич. ряда одноатомных фенолов — оксифенол C_6H_5OH , называют обычно просто *фенолом*, оксипроизводные толуола (метилфенолы) называют *орто-, мета- и пара-крезолами*, а оксипроизводные ксилолов — *ксилолами*. Ф. ряда нафталина называют *нафтолами*. Простейшие двухатомные Ф. получили названия: *о-диоксифенол* — *пирокатехина*, *м-диоксифенол* — *резорцина* и *п-диоксифенол* — *гидрохинона*.

Большинство Ф. — бесцветные кристаллич. вещества, реже жидкости. Нек-рые Ф. имеют сильный характерный запах; обычно они хорошо летучи с паром. В воде частично растворимы лишь простейшие Ф., в спирте, эфире, бензоле хорошо растворяются почти все Ф. Физич. свойства наиболее распространенных Ф. приведены в таблице. В отличие от спиртов,

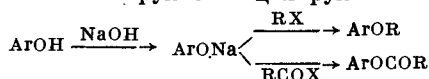
Свойства фенолов

Фенол	Т. пл., С°	Т. кип., С°	d_4^{25}
Фенол	40,9	181,7	1,0576 ^а
о-Крезол	30,9	190,6	1,048
м-Крезол	12,0	202,1	1,034
п-Крезол	34,7	201,5	1,0347
2,3-Диметилфенол	75,0	218	0,9315
2,4-Диметилфенол	27	211,5	1,026
2,6-Диметилфенол	74,5	211,5	1,026
2,4,6-Триметилфенол	49	212	1,1696
3,4-Диметилфенол	62,5	226,6	1,022 ^в
3,5-Диметилфенол	63,2	219,8	1,016
2-Этилфенол	—	207,5	1,037
3-Этилфенол	—4,0	217	1,025
4-Этилфенол	46—47	218	1,011
2,4,6-Триметилфенол	72	219	—
2-Пропилфенол	—	221	1,000 ^г
2-Изопропилфенол	15,5	214,5	—
3-Изопропилфенол	26	228,0	—
4-Изопропилфенол	62	228,2	—
2-Метил-5-изопропилфенол	0,5	237,6	0,9761
3-Метил-6-изопропилфенол	51,5	231,5	0,9723
4-Бутилфенол	22	246	0,978
4-втор-Бутилфенол	62	242,1	0,969
4-трет-Бутилфенол	100	239	0,908 ^д
2,6-Ди-трет-бутилфенол	39	161/50 мм	—
2,4,6-Три-трет-бутилфенол	131	138/10 мм	—

^а Измерено при 41°. ^б При 15°. ^в При 17°. ^г — d_4^{18} .

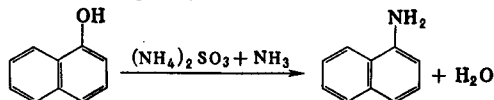
^д Измерено при 114°.

Ф. являются слабыми кислотами; так, для C_6H_5OH $K_s = 1,7 \cdot 10^{-10}$, он слабее угольной к-ты; со щелочами Ф. образуют солеобразные вещества — феноляты, к-рые легко алкилируются и ацилируются:



Сложные эфиры Ф. можно получить также реакцией Ф. с карбоновыми к-тами, их ангидридами или хлорангидридами. При нагревании с CO_2 феноляты натрия или калия образуют соли фенолокислот (см., напр., *Салициловая кислота*).

В отличие от спиртов, гидроксильная группа Ф. с большим трудом замещается на галоген; это можно осуществить с очень небольшим выходом с помощью PCl_5 . OH-группу Ф. можно заменить на аминогруппу нагреванием с аммиаком цинка обычно при 200—300°. Резорцин, нафтолы и нек-рые другие Ф. дают амины по *Бухерера реакции*:

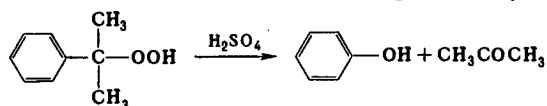


Электрофильное замещение в ядре Ф. (галогенирование, нитрование, нитрозирование, сульфирование, азосочетание, алкилирование и т. д.) происходит в *о-* и *п-*положения к OH-группе (см. *Ориентации при виле*).

Многие Ф. легко окисляются, причем часто при этом образуется сложная смесь продуктов, из к-рой трудно выделить определенные вещества. Каталитич. гидрирование Ф., обычно осуществляемое по Сабатье и Сандерану при ~180° над никелем, приводит к алициклич. спиртам, так C_6H_5OH восстанавливается до циклогексанола (с примесью циклогексана).

Для синтеза Ф. используют гидролиз соответствующих галогенопроизводных в присутствии солей меди.

Наличие в *о*- или *п*-положении к гидроксигруппе электроакцепторной группы облегчает реакцию. Технически важным методом получения C_6H_5OH является разложение разб. H_2SO_4 гидроперекиси кумола:



и сплавление солей бензолсульфокислоты со щелочью; Ф. образуются также при нагревании кислотных растворов солей арилдиазония и др. способами. Важным источником ряда Ф. являются *каменноугольная смола и деготь первичный* бурых углей и древесины.

Нек-рые Ф. применяют как *антисептики* (фенол, *п*-бензилфенол), *антиокислители* (бензинов и смазочных масел, резины); Ф. широко используют для получения *смол феноло-формальдегидных, полиамидов* и др. полимеров. На их основе синтезируют красители, лекарственные, парфюмерные препараты, пестициды, пластификаторы, поверхностно-активные вещества и т. д.

Качественной реакцией на Ф. является проба с *р*-ром хлорного железа; при этом образуется окрашенный ион типа $ArOFe^{2+}$. Фенол дает красно-фиолетовую окраску, крезолы — голубую, а другие Ф. — зеленую. Ф. часто анализируют методом бумажной и тонкослойной хроматографии.

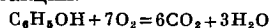
Ф. — токсические вещества (см. ст. *Фенол и Фенольные воды*).

Лит.: Ветманн Р., Die technische und wirtschaftliche Bedeutung des Phenols, В., 1954; Dierichs A., Kubicka R., Phenole und Basen, В., 1958; Modern chemical processes, v. 2, N. Y., 1952; Ершов В. В., Володькина А. А., Богданов Г. Н., Усп. химии, 1963, 32, вып. 2, 154; Кирк, в. 10, N. Y., 1953, p. 297. Э. Е. Нифантьев.

ФЕНОЛЬНЫЕ ВОДЫ — производственные сточные воды (см. *Воды сточные*) нек-рых химич. предприятий, основной вредной примесью к-рых являются фенолы.

Основными химич. произ-вами, в к-рых получают Ф. в., являются: коксохимич. пром-сть, лесохимич. пром-сть, торфяные газогенераторные станции и энергохимич. установки, работающие на фрезерном торфе, сланцевая пром-сть, заводы гидрогенизации твердых топлив, заводы полукочкования углей и угольные газогенераторные станции, анилиноокрасочная пром-сть, пром-сть синтетич. фенола, формальдегидных смол и др.

Ф. в. являются одним из наиболее вредных видов промышленных сточных вод и подлежат обязательной очистке, т. к. фенол весьма интенсивно поглощает кислород по реакции:



Нарушение кислородного режима бассейна приводит к гибели живых организмов, населяющих водоем. Кроме того, уже при концентрации 0,02 мг/л фенол влияет на вкус воды; мясо рыб в водоемах, содержащих фенолы, становится несъедобным. Установленная предельно допустимая концентрация фенолов у места водоиспользования составляет 0,001—0,002 мг/л.

Очистку и обезвреживание Ф. в. проводят обычно в 3 стадии: на первой ступени происходит их освобождение от механич. примесей. Такую очистку производят в отстойниках, ловушках и фильтрах различных систем. Вторую стадию — очистку Ф. в., освобожденных от механич. примесей, обычно совмещают с извлечением содержащихся в них в виде примесей ценных химич. продуктов (фенолов, аммиака, уксусной к-ты и др.). На третьей стадии производится доочистка Ф. в., во время к-рой остаточное содержание фенолов доводится до установленной нормы. Наиболее распространенными методами очистки Ф. в. являются: а) экстракция органич. растворителями, напр. бензолом, бутилацетатом, фенолсульваном (смесь изобутил-

ацетата и изоамилацетата), трикрезилфосфатом; растворитель регенерируется из экстракта дистилляцией и поступает в технологич. цикл, а полученные фенолы используются как товарный продукт; б) парорециркуляционный метод, основанный на удалении фенолов из Ф. в. циркулирующим в системе водяным паром, последующим извлечением фенолов *р*-ром NaOH (пригоден только для дефеноляции Ф. в., не содержащих многоатомных — нелетучих с водяным паром — фенолов); в) адсорбционный метод, основанный на извлечении фенолов активным углем с последующей регенерацией его и получением фенолов в виде товарного продукта; иногда Ф. в. сбрасывают в зольные отвалы, где, кроме сорбции, происходит нейтрализация кислот; г) очистка с применением ионитовых фильтров.

В ряде случаев для очистки Ф. в. может комбинироваться несколько приведенных методов. Попытки освобождения предприятия от Ф. в. путем их испарения (напр., гашением Ф. в. раскленного кокса) не дают удовлетворительных результатов, т. к. при этом происходит перенос Ф. в. в капельном состоянии на окружающую территорию; одновременно происходит коррозия оборудования содержащимися в Ф. в. активными примесями. Единственно надежным способом доочистки Ф. в. с целью доведения остаточного содержания фенолов до установленной нормы является биологич. метод (см. *Воды сточные*).

Лит.: Очистка промышленных сточных вод. (Труды совместной конференции ин-та «ВОДГЕО» и ин-та водного х-за СССР. 28—30 ноября 1960 г.), М., 1962; Дирихс А. К. Убичка Р., Фенолы и основания из углей, пер. с чеш., М., 1958; Гойхрах И. М., Пинягин Н. В., Химия и технология искусственного жидкого топлива, 2 изд., М., 1954; Химия и технология искусственного жидкого топлива и газа. [Сб. статей], М.—Л., 1953. А. М. Кунин.

ФЕНОЛЬНЫЕ МАСЛА — маслянистые жидкие продукты, содержащие фенол и его гомологи и получаемые при дистилляции *каменноугольной смолы*, а также сланцевой, торфяной, бурого угольной и первичной каменноугольной смол (см. *Деготь первичный*). Наибольшее промышленное значение имеет Ф. м., получаемое при переработке кам.-уг. коксовой смолы. При ее дистилляции наряду с легким маслом (до 170°) отбираются фенольное масло (170—230°) и более высококипящие фракции — нафталиновая, поглотительная, антраценовая и др.

Каменноугольное Ф. м. представляет собой маслянистую темно-коричневую жидкость, плотн. 0,980—0,990; содержит 30—40% фенолов, 7—8% органич. оснований и не более 30% нафталина. Выход Ф. м. от дистиллируемой кам.-уг. смолы составляет 2,5—3,5%. В фенольном масле содержится наиболее легкие из фенолов, находящихся в кам.-уг. смоле. От общего количества содержащихся в ней фенолов в Ф. м. переходит ок. 12%, причем наиболее легкий из фенолов — карболовая к-та — переходит в Ф. м. ок. 75% от общего содержания в смоле. Нейтральная обезнафталиненная часть Ф. м. содержит инден, кумарон, высшие гомологи бензола и применяется для получения кумароновых смол.

В составе кислых компонентов Ф. м. идентифицированы: карболовая к-та, ортокрезол, паракрезол, метакрезол, орто-, пара- и метазилфенол, 2,6-, 2,4-, 2,5-, 2,3-, 3,5- и 3,4-ксилолы, мезитол. Среднее содержание различных фенолов в Ф. м.:

Наименование фенолов	Содержание фенолов в Ф. м., %
Фенол	44,0
о-Крезол	15,0
п-Крезол	11,0
м-Крезол	20,0
Ксилолы	10,0

Выделение фенолов из Ф. м. производят обработкой последних водными р-рами щелочей; образующиеся при этом феноляты остаются в водном р-ре. Обесфеноленное масло хорошо отделяется от водного р-ра фенолятов. При обесфенолировании Ф. м. 8—12%-ным р-ром NaOH в полученном фенолятном р-ре содержится не более 0,6—0,8% примесей. Обесфеноливание обычно производят в противоточных экстракционных колоннах при 50° (и выше), чтобы исключить возможность выпадения кристаллов нафталина. Остаточное содержание фенолов в обесфеноленном масле составляет 0,7—1,0%. В фенолятах, отделенных от обесфеноленного масла, растворены нейтральные масла и органич. основания, к-рые необходимо удалить до выделения фенолов. Очистку фенолятов производят продувкой их острым паром. Очищенные от примесей феноляты разлагают углекислым газом. Разложение фенолятов проводят в скрубберах непрерывного действия, заполненных керамич. кольцами. Процесс ведут при 60—70°, чтобы исключить возможность выпадения в осадок бикарбоната натрия. Заключительной технологич. операцией получения фенолов является ректификация на установках непрерывного действия под вакуумом (500—600 мм рт.ст.). При этом сырые фенолы обычно делят на след. фракции: легкую — фенольную, ортокрезольную; дикрезольную (мета- и паракрезольную), ксиленольную и кубовые остатки. Темперные пределы отбора фракций зависят от условий перегонки (вакуума) и заданной степени четкости разделения компонентов.

Ф. м., получаемые при дистилляции торфяной, буроугольной, сланцевой и каменноугольной первичных смол, значительно отличаются по химич. составу от Ф. м. каменноугольной коксовой смолы. Нейтральные компоненты Ф. м. первичных смол не содержат высших гомологов бензола, ароматич. углеводороды представлены многокольчатыми соединениями с боковыми цепями; характерно наличие олефинов, достигающее в нек-рых случаях 35—40%, и парафиновых углеводородов (20—30%). В составе нейтральных кислородных соединений имеются альдегиды, кетоны и спирты. Разаичие в составе кислотных соединений проявляется в присутствии метиловых эфиров фенолов, а также многоатомных фенолов и карбоновых кислот (от валериановой до пелларгоновой).

Выделение фенолов из Ф. м. первичных смол производится примерно по той же технологии, что и для Ф. м. коксовой смолы. Нейтральные масла, получающиеся в процессе выделения фенолов, используются как форсуночное топливо, для произ-ва эмульсолов (охлаждающие эмульсии) и др. Отбор Ф. м. при дистилляции первичных смол производят в ряде случаев не до 210°, а в более широких пределах (170—280°) с целью непосредственного использования Ф. м. для произ-ва креолина и др. целей.

Лит.: Б р о н Я. А., Переработка каменноугольной смолы, М., 1963; Л и т в и н е н к о М. С., Н о с а л е в и ч И. М., Химические продукты коксования для производства полимерных материалов, Харьков, 1962; Г о ф т м а н М. В., Прикладная химия твердого топлива, М., 1963. А. М. Румин.

ФЕНОПЛАСТЫ — пластические массы на основе термореактивных феноло-альдегидных новолачных или резольных смол. Технологич. процессы получения Ф. и изделий из них просты, не требуют сложного оборудования. Изделия и покрытия из Ф. обладают хорошей прочностью, тепло- и морозостойкостью (термостабильностью), атмосферостойкостью в любых климатич. условиях, высокими диэлектрич. свойствами, а также стойкостью к воде, органич. растворителям, р-рам к-т и солей. Физико-механич. свойства Ф. почти не изменяются при многолетней эксплуатации.

Технич. феноло-альдегидные смолы получают конденсацией фенола, крезолов или ксиленолов, а также их смесей с формалином (37%-ным водным р-ром,

формальдегида) в аппаратах периодич. действия, снабженных паровой рубашкой, холодильником и мешалкой, или в аппаратах непрерывного действия.

При получении новолачных смол (см. *Смолы феноло-формальдегидные*) на 100 вес. ч. фенола загружают 26—29 вес. ч. формальдегида. В качестве катализатора применяют к-ты — соляную, плавиковую и др. При конденсации выделяется тепло в количестве ок. 150 ккал на 1 кг прореагировавшего фенола, причем основная часть тепла выделяется в начальный период реакции. Процесс проводят при кипении смеси (94—98°) в течение 1,5—2 час. до получения водной эмульсии смолы с плотн. 1,17—1,20. По окончании кипения из смолы отгоняют под вакуумом или при атмосферном давлении воду, содержащуюся в формалине и выделившуюся при реакции, до получения прозрачной смолы; охлажденная проба такой смолы должна иметь темп-ру каплепадения по Уббеллоде 90—140°. Горячую смолу сливают из аппарата, охлаждают и упаковывают. Отогнанная вода (0,5—0,7 кг на 1 кг загруженного фенола) содержит 2—5% фенола и формальдегида, 7—11% метилового спирта и катализатор; перед спуском в реки она должна быть очищена от указанных примесей.

Новолачные смолы хрупки, прозрачны, плавятся выше 100°, мол. в. 600—1000, коковое число 25—30, скорость желатинизации 1—2 мин. при 150° в смеси с 10% уротропина. При конденсации фенола и формальдегида в присутствии нек-рых солей и окисей двухвалентных металлов (Zn^{++} , Mg^{++} и др.) при $pH=4-7$ образуются новолачные смолы, в к-рых SN_2 -группы расположены преим. в о, о'-положениях по отношению к ОН-группам (новолаки регулярной структуры, или ортоноволаки).

Основное назначение новолачных смол — связующие при изготовлении прессовочных порошков. Тонкоизмельченную смесь смолы и уротропина (пудрвербакелит) применяют как связующее при получении абразивных изделий и песчано-смоляных оболочковых форм для литья черных и цветных металлов. Новолачная смола «идитол» используется при изготовлении лаков, мастик, грунтов. Этерификацией новолаков при 180—190° канифолью или же конденсацией *п*-алкиламещенных фенола (напр., *п*-трет-бутилфенола) и формальдегида в присутствии щелочных катализаторов получают смолы, растворимые в бензоле и совместяющиеся с различными непредельными маслами (льняным, тунгвым и др.).

Технические резольные смолы изготовляют в таких же аппаратах, как и новолачные, и выпускают различных типов — водноэмульсионные, водорастворимые лаковые и твердые. При резольной конденсации выделяется ок. 80 ккал тепла на 1 кг прореагировавшего фенола.

Водноэмульсионные и водорастворимые смолы синтезируют при 50—90° с катализатором NaOH (1—1,5%), вводя на 100 вес. ч. фенола 37—44 вес. ч. формальдегида; о конце процесса судят по содержанию сухого остатка (не менее 50%), скорости желатинизации на плитке (90—120 сек. при 150°) или вязкости смолы (300—500 спуз). При изготовлении водноэмульсионных смол образуется надсмольная вода, к-рую удаляют подсушкой или сливают после отстаивания. Смола содержит: 50—70% сухого остатка, 1—1,5% щелочи, 4—21% свободного фенола. Водорастворимые и водноэмульсионные смолы нестабильны и при хранении при 15—20° в течение 3—4 месяцев переходят в нерастворимое состояние. Добавление 5—12% ацетона или спирта (этилового или метилового), а также понижение темп-ры хранения до —5° позволяют удлинить срок хранения до 6—8 месяцев.

Лаковые смолы получают конденсацией фенола (100 вес. ч.) и формальдегида (37 вес. ч.) с катализато-

ром NaOH или аммиачная вода при кипении смеси (94—98°) в течение 40—60 мин., после чего отгоняют надсмольную воду под вакуумом (400—600 мм рт. ст.) при темп-ре не выше 95—100°. После отгона почти всей воды, как содержащейся в формалине, так и выделившейся при реакции, смолу растворяют в этиловом спирте или этилцеллозольве. Лаковые смолы содержат 50—65% сухого остатка и не более 14% свободного фенола; скорость желатинизации их на плитке при 150° составляет 50—115 сек.

Твердые резольные смолы получают при конденсации крезола с формальдегидом или смеси фенола с анилином и формальдегидом с катализатором NaOH или MgO; они растворимы в спирте и ацетоне, содержат не более 6% свободного фенола, темп-ра каплепадения по Уббелюде не ниже 75°, скорость желатинизации на плитке 50—120 сек. при 150°.

Резольные смолы отверждаются действием высоких темп-р или на холоду введением кислых отвердителей. Так, при получении шлако- и стекловаты отверждение водноэмульсионных или водорастворимых смол производят в термокамерах при 150—160°; при склейке фанеры, асбцементных плит, при получении древесностружечных и древесноволокнистых плит эти смолы отверждаются в гидравлич. прессах при уд. давлении $\geq 3 \text{ кг/см}^2$ и темп-ре 150—170°. Отвердителями водноэмульсионных смол, применяемых при склейке древесины на холоду, служат нефтяные сульфокислоты (контакт Петрова), *n*-толуолсульфохлорид и др. в количестве 18—30%.

Лаковые смолы используют для пропитки и покрытий по дереву, металлу и неметаллич. материалам. Отвержденные при постепенном подъеме темп-ры от 60 до 130° покрытия противостоят действию к-т, р-ров солей, органич. растворителей, нестойки к действию щелочей и окислителей. Прочность сцепления с металлом и коррозионную стойкость покрытия можно увеличить введением в него до 40% кислотостойкого наполнителя (графита, андезитовой муки и т. п.).

Технич. резиты, т. н. литые резиты (неолейкорит, карболит и др.), получают отверждением водноэмульсионных смол, залитых в металлич. формы, при постепенном и продолжительном (ок. 80 час.) нагревании при 30—100°; для ускорения отверждения к неолейкориту и карболиту добавляют соответственно молочную к-ту и нефтяные сульфокислоты. Неолейкорит имеет цвет слоновой кости и легко окрашивается в светлые тона; его выпускают в виде блоков и стержней и перерабатывают в изделия (бильярдные шары, мундштуки, бусы и т. п.) механич. обработкой (сверлением, точением и полированием) на металлообрабатывающих станках. Литые резиты можно использовать для изготовления штампов для холодной штамповки металлов. Сульфированием резольных смол и их последующим отверждением получают катиониты (см. Иониты).

Резольные и новолачные феноло-альдегидные смолы легко модифицируют различными полимерами с образованием блок- и привитых сополимеров. Модифицированные смолы, не теряя термореактивности, приобретают свойства, присущие модифицирующим полимерам. Так, совмещение с каучуками позволяет получать эластичные клеи и герметики с теплостойкостью ок. 200°; смолы, совмещенные с поливинилацетатами, приобретают отличную адгезию к металлам и неметаллам и их используют как теплостойкие универсальные клеи и материалы для газопламенного напыления (см. также *Смолы феноло-формальдегидные*). Новолачные и резольные смолы, модифицированные и немодифицированные, благодаря их плавкости, пластичности и растворимости используют для пропитки различных наполнителей с целью получения пресспорошков, пресовочных материалов, слоистых пластиков и др.

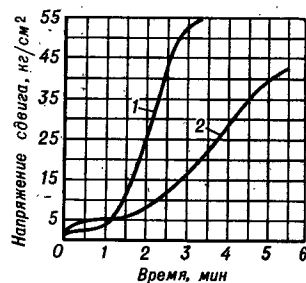
Пресспорошки фенольные представляют собой композицию из феноло-альдегидных смол (или их модификаций), различных органич. и минеральных наполнителей (древесная мука, каолин, мумия, молотые слюда, кварц, графит и др.), отвердителей (гексаметилентетрамин, известь и др.), смазывающих веществ (олеиновая к-та, стеараты и др.) и красителей (нигрозин, лак рубин и др.).

Изготовление пресспорошков производится в 3 стадии: 1) помол твердых новолачных или резольных смол и тщательное смешение их с другими компонентами; 2) термообработка полученной композиции на двухвалковых вальцах или в шнекмашинах при 80—130°; 3) охлаждение термообработанной композиции до 25—35°, измельчение и упаковка порошка. Пресспорошки перерабатывают в изделия любой конфигурации горячим компрессионным или литевым прессованием (см. *Пластических масс переработка*) при уд. давлении 150—1300 кг/см², темп-ре 160—200° и времени выдержки 0,06—1,5 мин. на 1 мм толщины изделия. Отдельные марки пресспорошков перерабатывают литым под давлением на специальных литевых машинах или экструзией в поршневых экструдерах. При прессовании изделия легко армируются арматурой из черных и цветных металлов. По окончании прессования из прессформы без охлаждения вынимают готовое изделие, имеющее блестящую поверхность и не нуждающееся в механич. обработке, за исключением снятия заусениц. В прессформе отверждается (переходит в резит) смола, входящая в композицию.

Поведение пресспорошков в прессформе описывается термомеханич. кривой «напряжение сдвига — время» (см. рис.). При прессовании новолачных пресспорошков материал вначале «течет» (напряжение сдвига постоянно), затем отверждается (напряжение сдвига увеличивается); в конечной стадии отверждения наблюдается постоянно напряжения сдвига до излома образца. Кривая «напряжение сдвига — время» для резольных пресспорошков имеет несколько другой вид, т. к. они отверждаются медленнее новолачных.

Пресспорошки на основе резольных смол и минеральных наполнителей имеют более высокие диэлектрич. свойства и теплостойкость, но меньшую механич. прочность, чем пресспорошки на основе новолачных смол и органич. наполнителя. Ударная вязкость пресспорошков на основе смол, модифицированных каучуком, в 1,5—2 раза выше, чем пресспорошков на немодифицированных смолах.

Изделия из пресспорошков характеризуются малой плотностью (1,3—2,6 г/см³), хорошей прочностью, высокими диэлектрич., а при использовании в качестве наполнителя графита — и полупроводниковыми свойствами. Изделия из пресспорошков, как и все Ф., не подвержены старению, коррозии, не вызывают коррозии запрессованной в них арматуры, водостойки, стойки к маслам, бензину, органич. растворителям, нестойки в щелочных и окислительных средах. Такие изделия можно эксплуатировать в широком интервале темп-р. Изделия из пресспорошков, модифицированных поливинилхлоридом, с органич. или минеральным наполнителем стойки в кислых средах, а с наполнителем кокс — и в слабощелочных средах. Фенольные пресспорошки с минеральными наполнителями стойки к действию радиации. Прочностные и диэлектрич. свой-



Кинетика отверждения пресс-материалов: новолачного (1) и резольного (2) типов при 170°.

ства пресспорошков с повышением темп-ры и влажности, как правило, понижаются. Изделия из них на основе смол, модифицированных *полиамидами*, обладают стабильными диэлектрич. свойствами во влажной атмосфере. Нек-рые пресспорошки с минеральными наполнителями можно эксплуатировать в тропич. условиях.

Волокнистые прессовочные материалы (волокнит — на основе хлопкового волокна, асболокниты, стекловоллокниты), прессовочные материалы с крошкообразным наполнителем (текстолитовая крошка на основе хлопчатобумажных тканей, крошка древесного шпона) изготовляют пропиткой волокон и крошки лаковыми или водноэмульсионными смолами при 18—25° с последующей подсушкой в вакуум-сушилках при 85—95°. Для пропитки стекловоллокна применяют смолы, модифицированные *поливинилацетатами*. Волокнистые материалы и материалы с крошкообразным наполнителем перерабатывают в изделия (иногда армированные металлич. арматурой) горячим компрессионным прессованием при уд. давлении 450—1500 кг/см^2 и 150—180°.

Из волокнита с наполнителем хлопковое волокно прессуют детали общего технич. назначения, работающие на изгиб и кручение, а также антифрикционные детали. Асболокнит — материал для деталей электротехнич. назначения; асболокниты со смешанными наполнителями (асбестом, баритом, электрокорундом, латуной стружкой и др.) являются фрикционными материалами (коэфф. трения 0,33—0,37, рабочая темп-ра до 250—300°), применяемыми для изготовления тормозных устройств (тормозных колодок, колец и др.). Фрикционные материалы, содержащие барит, имеют стабильный коэфф. трения (0,35—0,40) и работают при повышенных нагрузках и темп-рах трения до 1000°.

Текстолитовую крошку используют для изготовления деталей с высокими механич. и антифрикционными свойствами. Изделия, отпрессованные из древесной крошки, стойки к ледяной уксусной к-те до 100°, серной и соляной до 50°, разб. муравьиной до 35°, этилацетату и бутилацетату до 120°; их коэфф. трения при смазке водой 0,003—0,12. Физико-механич. показатели изделий из пресспорошков и волокнистых прессматериалов приведены в таблице.

Физико-механические свойства изделий из пресспорошков и волокнистых прессматериалов

Материалы	Плотность, г/см^3	Уд. ударная вязкость, кг-см/см^2	Темпостойкость по Маренку, °C	Уд. поверхност. электрич. сопротивление, ом	Электрич. прочность, кВ/мм^2
Пресспорошок с органич. наполнителем	1,4	5—6	125	$1 \cdot 10^{12}$	12
с минеральным наполнителем	1,6—2,0	3,5—5	140—145	$5 \cdot 10^{12}$ — $1 \cdot 10^{13}$	13—17
на основе смол, модифицированных нитрильным каучуком	1,4—1,6	9—15	125	$1 \cdot 10^{11}$ — $1 \cdot 10^{12}$	10—13
Волокнит	1,45	9	140	$1 \cdot 10^{10}$	4
Асболокнит	1,95	20	200	10^{10}	1,5
Фрикционные асболокниты	1,75—3,0	9—21	200	—	—
Стекловолокнит	1,7—1,8	50—100	280	10^{12}	—
Текстолитовая крошка	1,35—1,40	9—12	125	10^7 — 10^{10}	13
Древесная крошка	1,35—1,40	10—19	140—170	10^{10} — 10^{12}	12—16
					14

Об изготовлении и свойствах листов и плит из пропитанных тканей см. *Слоистые пластики*.

Из пропитанных тканей, кроме листов и плит, изготовляют трубы. При этом пропитанные ткани наматывают на оправку (дорн) и вместе с дорном помещают в термокамеры, где трубы бакелизуют при 150—180°. Текстолитовые трубы стойки к действию различных

к-т (конц. соляной, серной, уксусной, фосфорной), бензину, маслам, нестойки в щелочных и окислительных средах.

Антикоррозионные Ф. изготовляют на основе химически стойких наполнителей (графита, асбеста). Графитированные материалы и изделия из них отличаются от других неметаллич. материалов хорошими теплопроводностью (коэфф. теплопроводности 80—180 $\text{ккал/м} \cdot \text{час} \cdot \text{град}$) и электропроводностью [уд. объемное электрич. сопротивление (0,5—6) $\cdot 10^{-3}$ ом $\cdot \text{см}$], непроницаемостью для газов и паров, коррозионной стойкостью, низкими значениями коэфф. линейного расширения [(2—3) $\cdot 10^{-6}$] и коэфф. трения (при работе в паре со сталью 0,05; при работе в жидких средах 0,001—0,005).

Графитированные материалы, пропитанные фенолоальдегидными смолами, стойки к нек-рым минеральным к-там (соляной, уксусной, серной до 75%, фтористоводородной до 48%, фосфорной), к сухому хлору, хлорной и бромной воде, р-рам минеральных солей, анилину, хлорированным углеводородам, даутерму, изопропиловому спирту, ацетатам и др. растворителям, нестойки в к-тах-окислителях, фторе, бромиде. Плотность этих материалов 1,7—1,8, уд. ударная вязкость 2,5—3,5 кг-см/см^2 , предел прочности при сжатии 1000—3000 кг/см^2 , темп-ра длительной эксплуатации 150—170°.

Графитированные материалы выпускают трех типов: из пропитанного блочного графита, высоконаполненные пресспорошки и замазки типа арзамит.

Графитовые блоки пропитывают спирторастворимой резольной смолой в автоклавах, высушивают и прогревают для отверждения смолы. Из блоков механич. обработкой изготавливают теплообменную аппаратуру, футеровочные плитки, вкладыши подшипников, «пропитанные» дополнительно бронзой и другими металлами, и т. д. Высоконаполненные графитовые прессматериалы (типа «антегмит») изготовляют на вальцах и перерабатывают в изделия (кольца, Рашига, футеровочные плитки, трубы, вкладыши подшипников, детали теплообменной аппаратуры) компрессионным прессованием или формованием в открытых формах с последующей бакелизацией.

Теплопроводные замазки арзамит состоят из

двух компонентов — водноэмульсионной фенольной смолы и порошка, в состав к-рого входят отвердитель (*n*-толуолсульфохлорид), графит и др. наполнители. Замазки отверждаются на холоду, стойки в слабосилых средах, нестойки в азотной к-те, щелочах. Замазки арзамит на основе фенолоформальдегидной смолы, модифицированной фурановыми смолами, стойки в растворах щелочей и азотной к-те.

Кислотостойкую пластмассу для крупногабаритной химич. аппаратуры — *фаолит* — изготовляют пропиткой асбеста или смеси асбеста и графита водноэмульсионной резольной смолой (подробнее см. *Фаолит*).

Клей и герметики холодного и горячего отверждения на основе фенолоальдегидных модифицированных и немодифицированных смол имеют хорошую адгезию к металлам и неметаллам, прочный клеевой шов, сохраняющий свою прочность при высоких и низких температурах (см. *Клеи*).

Вспениванием фенолоальдегидных смол с различными поробразователями получают жесткие *пенопла-*

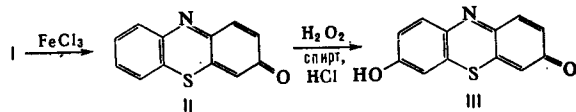
сты с объемным весом 50—300 кг/м³, к-рые применяют для теплоизоляции. Рабочая темп-ра пенопластов на основе резольных смол, отвержденных кислотными катализаторами, менее 150°, пенопластов на основе новолачных смол — от минус 183 до плюс 250°. Микрошарики пенопластов (диаметр ~0,25 мм, объемный вес 0,2—0,5 г/см³) на основе резольных смол применяют в качестве поверхностного слоя в нефтехранилищах, чтобы уменьшить испарение нефтепродуктов.

Лит.: Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластмассы на их основе, М.—Л., 1964; Барг Ф. И., Технология синтетических пластических масс, Л., 1954; Коррозионная и химическая стойкость материалов. Справочник, под ред. Н. А. Долженка, М., 1954; Михеев И. П., Прессматериалы на основе феноло-формальдегидных смол, М., 1955.

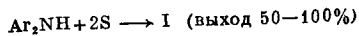
ФЕНТИАЗИН

(дибензотиазин, тиодифениламин) C₁₂H₉NS, (I), мол. в. 199,26 — желтые пластинки из спирта или бензола; т. пл. 182°, т. кип. 371° (разл.); легко растворим в горячем спирте, горячей ледяной уксусной к-те, плохо — в эфире, лигровине; возгоняется, летуч с водяным паром. Холодная конц. H₂SO₄ растворяет Ф. с выделением SO₂. При нитровании Ф. в зависимости от условий реакции можно выделить сульфокислы 2-нитрофентиазина, 2,7-динитрофентиазина или 2,4,5,7-тетранитрофентиазина, к-рые можно превратить в соответствующие нитрофентиазины. Ацетилирование Ф. по Фриделю—Крафту дает, в зависимости от количества CH₃COCl, 3,10-диацетилфентиазин или 3,6,10-триацетилфентиазин. При кипячении Ф. со смесью соляной к-ты и H₂O₂ получают тетрахлорпроизводное Ф. Металлированием Ф. бутиллитием с последующей карбонизацией получают 4-карбоную к-ту Ф. Нагревание хлорангидридов к-т с Ф. в толуоле дает N-ацетильные производные. Из фосгена и Ф. получен хлорангидрид N-карбоновой к-ты Ф.

N-Алкилфентиазины легко получают при действии на Ф. алкилгалогенидов в присутствии NaNH₂ в жидком аммиаке. H₂O₂ в ацетоне окисляет Ф. до сульфокислы. При нагревании Ф. с FeCl₃ в спирте образуется фентиазон (II), а из него при действии спиртового HCl и H₂O₂ — тионол (III). Ф. и его гомоло-



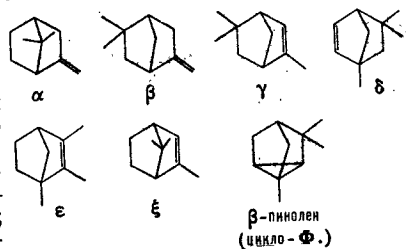
и получают нагреванием до ~200° смеси диарил-гетамин с серой в присутствии J₂:



Ф. получают также при нагревании смеси ариламинов с их хлоргидратами и серой при 195°. Оксипроизводные Ф. синтезируют нагреванием ариламинов с гидрохиноном и серой при 200°. Производные Ф. находят применение как красители (см. Азиновые красители, Метиленовый синий). Сам фентиазин может служить инсектицидом и противогельминтным средством, многие его N-алкиламиноалкильные производные обладают широким спектром физиологического действия и используются как лекарственные средства (см., напр., Аминазин, Динезин).

Лит.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 6, М., 1960, с. 568. С. Н. Буренко.

ФЕНХЕНЫ C₁₀H₁₆, мол. в. 136,23 — бициклические терпены; существуют в виде 7 изомеров и в оптических стереоизомерных формах. Ф. — бесцветные летучие жидкости с камфарным запахом; хорошо растворимы в органич. растворителях, нерастворимы в воде; весьма реакционноспособны, окисляются на воздухе. При нагревании с кислотными катализаторами Ф. легко изомеризуются и частично полимеризуются. Присоединяют HNaI, Br₂, NOCl, N₂O₅; α-, β-, γ- и цикло-Ф. гидратируются в изофенхильовый спирт.



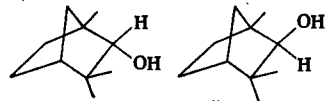
Фенхены	Т. кип., °C/760 мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	[α] _D ²⁰
α	156—157	0,969 ^a	1,4724 ^a	±32,1°
β	150—153	0,8591	1,4645 ^b	±62,9°
γ	145—147	0,8547	1,4607	±45,6°
δ	139—140	0,8381	1,4494	±68,8°
ε	152,7—153,3	0,8567	1,4635	±0,0°
ζ	146—146,8 ^b	0,8626	1,4685	±24,1°
цикло-Ф.	143—143,5 ^г	0,8603	1,4515	±0,9°

^a При 19°. ^b При 18,6°. ^г При 752 мм. ^г При 748 мм.

В природе найден только α-Ф. в масле камфарного лавра. Примесь Ф. содержится в составе технич. камфары, получаемого в произ-ве синтетич. камфары. Ф. синтезируют дегидратацией фенхильового и изофенхильового спиртов. Ф. пока мало изучены.

Лит. см. при ст. Терпены. И. И. Бардышев.

ФЕНХОЛ [фенхильовый спирт, 1,3,3-триметилбис-цикло-(1,2,2)-гептанол-2] C₁₀H₁₈O, мол. в. 154,25. α-Ф. является эндиоизомером (I), а β-Ф. — экзизомером (II). α- и β-Ф. существуют в форме оптич. стереоизомеров. Ф. — бесцветные кристаллы, α- — с запахом камфары, β- — с неприятным плесневым гнилостным запахом; хорошо растворимы в большинстве органич. растворителей, нерастворимы в воде.



Стереоизомеры	Т. кип., °C/760 мм	Т. пл., °C	d ₄ ²⁰	[α] _D ²⁰ (C ₆ H ₅ OH)	Т. пл. производных, °C		
					кислый фталат	п-нитробензоат	фенилуретан
d- и l-α	201	48	0,9641	±11,5°	146	108	82
d-l-α	200	38	—	—	169	—	104
d- и l-β	201	5	0,9630	±24,0	154	82	89
d-l-β	200	6	—	—	153	—	90

Окисление α- и β-Ф. приводит к фенхону, а дегидратация — к α-фенхену и циклофенхену. PCl₅ с α-Ф. дает фенхилгидрохлорид, дегидрохлорированием к-рого образуются фенхены.

Ф. встречается в эфирных маслах и скипидарах из древесины Pinus silvestris, Pinus palustris и др., в том числе в отечественном экстракционном скипидаре, откуда его выделяют фракционированием с последую-

щей очисткой путем перевода в эфиры борной или фталевой к-ты. Ф. получается при гидратации пиненов; в виде примеси присутствует в технич. изоборнеоле камфарного произ-ва. Синтетически получают смесь α - и β -Ф. восстановлением фенхона.

Лит. см. при ст. Терпены.

И. И. Бардышев.

ФЕНХОН (1,3,3-триметилбиккло-2,2,1-гептанон-2) $C_{10}H_{16}O$, мол. в. 152,23 — вязкая жидкость с запахом камфары, горького вкуса; перегоняется без разложения; легко растворим в органич. растворителях, растворяется в холодной конц. HNO_3 , не изменяясь при этом; т. пл. $5-6^\circ$; т. кип. $193,5^\circ/760$ мм,



$d_4^{20} 0,9449$; $n_D^{20} 1,4623$; $[\alpha]_D^{20} = \pm 66,9^\circ$ (без растворителя), $\pm 72,0^\circ$ (в C_2H_5OH). Температуры плавления: оксимов d и l-Ф. $164-165^\circ$, dl-Ф. $158-160^\circ$; семикарбазонов d-Ф. $186-187^\circ$, dl-Ф. $172-173^\circ$; гидразонов d- и l-Ф., $56-57^\circ$, к-рые образуют фенхан при нагревании с КОН. Восстановление Ф. натрием в C_2H_5OH приводит к смеси α - и β -фенхолов. С Br_2 Ф. образует продукты замещения, напр. 6-бром-Ф. Разбавленная HNO_3 при $120-130^\circ$ превращает Ф. в 6-нитропроизводное с т. пл. 85° и третичный 4-нитро-Ф. При нагревании Ф. с Na в отсутствие воздуха образуется фенхопинакон $C_{10}H_{14}O_2$; т. пл. его d- и l-форм 97° , dl-формы $104-105^\circ$. Нагревание Ф. с щелочным р-ром $KMnO_4$ приводит к диметилмалоновой, пивалевой и уксусной к-там.

Ф. входит в состав эфирных масел, напр. анисового, укропного, туюого, фенхелевого и масла из хвои *Pinus palustris* Mill.

Для получения чистого Ф. соответствующую фракцию масла кипятят с конц. HNO_3 , промывают неокислившееся масло водой, очищают Ф. кристаллизацией его семикарбазона и из последнего выделяют чистый Ф. Синтетич. Ф. получают окислением α - и β -фенхолов конц. HNO_3 ; применяют как сильный антисептик. Ф. хорошо растворяет иод; 30 г I_2 растворяется в 100 г Ф. (25°).

Лит. см. при ст. Терпены.

И. И. Бардышев.

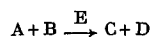
ФЕРМЕНТАТИВНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

— качественные и гл. обр. количественные методы определения веществ с помощью ферментов. Ф. м. а. основаны на участии определяемых веществ в ферментативных реакциях, как правило, в качестве субстратов, активаторов или ингибиторов. Преимущества Ф. м. а. перед другими методами зависят от двух особенностей действия ферментов: выраженной специфичности ферментов, позволяющей избирательно вовлекать в реакцию и, следовательно, анализировать строго определенные вещества в смеси с другими, часто весьма сходными по химич. строению; высокой каталитич. активности ферментов, к-рая позволяет осуществлять за короткое время значительные химич. превращения в мягких условиях, что делает эти методы анализа весьма чувствительными. Последнее обстоятельство в особенности проявляется при использовании Ф. м. а. для количественного определения веществ, являющихся активаторами и ингибиторами ферментов (см. ниже).

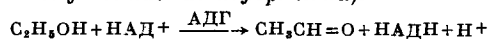
До недавнего времени Ф. м. а. не находили широкого применения из-за недоступности ферментов. Однако теперь для этих целей могут применяться коммерческие препараты ферментов, выделенных из биолитич. материала, в достаточной степени очищенных, стандартизованных и устойчивых в хранении.

Ф. м. а. можно условно подразделить на два вида: 1) методы, основанные на количественном определении компонентов ферментативной реакции (исходных веществ или продуктов) после ее завершения; 2) методы, основанные на измерении скорости ферментативной реакции, или кинетические методы.

Методы определения компонентов в реакции. Если под влиянием фермента [E] вещества А и В стехиометрически превращаются в С и D



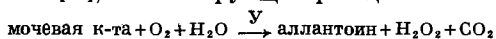
то, напр., А может быть определено либо по образованию С или D, либо по убыли В, либо, наконец, по убыли самого А. Как правило, в таких методах работают при относительно высокой концентрации фермента и реакцию быстро доводят до конца. К таким методам относится, напр., определение этилового спирта с помощью алкогольдегидрогеназы [АДГ], катализирующей его реакцию с никотинамидадениндинуклеотидом [НАД] (см. *Кодегидрогеназы, Никотинамиднуклеотидные коферменты*):



Метод основан на спектрофотометрич. определении количества стехиометрически образующегося восстановленного динуклеотида [НАДН], обладающего, в отличие от НАД, характерным максимумом поглощения при 340 мкм. Чувствительность метода 1 мг спирта в 1 л раствора.

В связи с тем, что НАД и его фосфат (НАДФ), имеющие близкую спектральную характеристику, являются коферментами дегидрогеназ, специфически катализирующих окисление ряда веществ, используемый в этом примере принцип широко применяется в Ф. м. а. для определения разнообразных соединений (молочная, лимонная, яблочная, глутаминовая кислоты, нек-рые альдегиды, фосфаты моносахаридов и т. п.). Ввиду того, что катализируемые дегидрогеназами реакции являются обычно обратимыми, эти ферменты могут быть использованы для определения веществ, восстанавливаемых с помощью НАДН. В этих случаях определяют убыль концентрации НАДН по уменьшению поглощения при 340 мкм реакционной среды, содержащей НАДН, соответствующую дегидрогеназу и определяемое (восстанавливаемое ферментативно) вещество (напр., уксусный альдегид, пировиноградная, пивалевоуксусная, α -кетоглутаровая к-ты и т. п.).

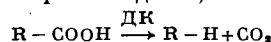
Примером Ф. м. а., в к-ром используется прямое измерение убыли концентраций анализируемого вещества, является определение мочевой к-ты с помощью уриказы [У], катализирующей реакцию:



О концентрации мочевой к-ты судят по убыли характерного для нее светопоглощения при 293 мкм. Чувствительность 0,5 мкг в пробе.

Простыми Ф. м. а. являются такие, к-рые основаны на ферментативных реакциях, сопровождающихся образованием H^+ -ионов (кислот). В этих методах количество вещества определяется разнообразными методами ацидиметрии: титриметрич. измерением изменения буферной емкости р-ра, измерением сдвига рН, манометрич. измерением количества CO_2 , выделившейся из бикарбонатного буферного р-ра и т. п. К таким Ф. м. а. относятся, напр.: а) методы определения эфиров карбоновых к-т с помощью *эстераз*; б) методы определения эфиров фосфорной к-ты с помощью *фосфатаз*; в) методы определения глюкозы с помощью глюкозооксидазы, а также геоксидазы.

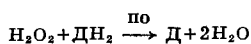
Широко распространены весьма чувствительные и специфичные методы определения производных карбоновых к-т (в особенности аминокислот и кетокислот), основанные на ферментативных реакциях декарбоксилирования, катализируемых субстрат-специфичными декарбоксилазами [ДК] (как правило, бактериального происхождения)



Количество стехиометрически образующейся CO_2 определяют обычно микроманометрич. методом.

В Ф. м. а. используют нередко комбинации из нескольких ферментативных реакций, последовательно проводимых в одном р-ре. При этом продукты, образующиеся в ходе первой (или нескольких) в с п о м о г а т е л ь н о й р е а к ц и и, вступают в последнюю ферментативную реакцию, являющуюся и н д и к а т о р н о й. По концентрации продуктов индикаторной реакции судят о количестве исходного (определяемого) вещества. Очень часто в качестве вспомогательных реакций подбирают такие, к-рые приводят к образованию веществ — субстратов действия дегидрогеназ, а также оксидаз или пероксидаз, являющихся катализаторами индикаторных реакций. Напр., широко распространенный высокоспецифичный метод определения β -D-глюкозы основан на окислении глюкозы под действием глюкозооксидазы (ГО) с образованием перекиси водорода (вспомогательная реакция): β -D-

глюкоза + H_2O + $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ + D-глюконовая к-та и окислении о-дианилидина [DH_2] образующейся перекисью водорода, катализируемом пероксидазой (ПО), с образованием окрашенного соединения (Д) (индикаторная реакция):



В этом методе о количестве глюкозы судят по интенсивности окраски р-ра после реакции. Чувствительность 5 мкг глюкозы в пробе. В качестве донора водорода для реакции с H_2O_2 могут применяться другие соединения (напр., о-толидин).

К и н е т и ч е с к и е м е т о д ы основаны на зависимости скорости ферментативных реакций от концентрации субстратов и фермента, а также присутствующих в среде активаторов или ингибиторов. Если анализируемым веществом является субстрат ферментативной реакции, то для определения его концентрации не обязательно доводить реакцию до конца и достаточно определить любым методом н а ч а л ь н у ю с к о р о с т ь р е а к ц и и, к-рая при прочих равных условиях (концентрация фермента, второго субстрата, величина pH, темп-ра и т. д.) зависит от концентраций этого вещества. Характер этой зависимости определяется законами ферментативной кинетики (см. *Ферменты*, *Михаэлиса константа*); он может быть найден эмпирически и выражен в форме калибровочного графика, используемого для нахождения концентрации определяемого вещества по найденной экспериментально скорости ферментативной реакции. Любой из приведенных выше прямых Ф. м. а. с участием одной ферментативной реакции может быть использован как кинетич. метод. Если же применяется комбинация из нескольких реакций, то скорость индикаторной реакции может служить мерой концентрации субстрата первой вспомогательной реакции в том случае, если предварительно эта реакция доводится до конца.

Особенно высокой чувствительностью характеризуются Ф. м. а. веществ, являющихся активаторами или ингибиторами ферментов. Как правило, ферменты обладают очень высокой молекулярной активностью; каждая молекула катализирует химич. превращения десятков и сотен тысяч молекул веществ в минуту. Если ингибитор (I) реагирует с ферментом [E] с образованием неактивного продукта [EI], то при определенных условиях снижение скорости ферментативной реакции будет пропорционально количеству EI и, в свою очередь, количеству I. Если молекулярная активность фермента составляет 10^5 , то взаимодействие каждой молекулы ингибитора с молекулой фермента будет снижать скорость реакции на величину,

соответствующую превращению 10^5 молекул субстрата в 1 мин.

Аналогично, если фермент становится активным при взаимодействии с активатором в соотношении 1 моль : 1 моль, то это означает ускорение реакции в присутствии молекулы активатора на величину, соответствующую молекулярной активности. В случае обратимых реакций ингибиторов или активаторов с ферментами соотношения между концентрациями и скоростью реакций более сложны (см. *Ферменты*). Однако и в этих случаях высокая молекулярная активность ферментов приводит к тому, что кинетические Ф. м. а. ингибиторов и активаторов оказываются весьма чувствительными.

Примером Ф. м. а. ингибиторов является ультрамикрометод определения фосфорорганич. инсектицидов, основанный на способности последних необратимо ингибировать активность *холинэстераз*. Измеряя активность фермента в отсутствие и в присутствии ингибитора и пользуясь калибровочным графиком зависимости степени подавления активности от концентрации анализируемого вещества, можно определить ничтожное его количество. Так, чувствительность метода определения диэтил-*n*-нитрофенилтиофосфата (после предварительного окисления) и диэтил-*n*-нитрофенилфосфата составляет ок. 0,015 мкг. Микрометоды определения этих и других инсектицидов в воде и пищевых продуктах имеют особо важное значение в связи с их высокой токсичностью для человека и животных.

Примером Ф. м. а., основанного на активирующем действии, является определение Mg^{2+} с помощью изоцитратдегидрогеназы, катализирующей реакцию между изоцитратом и НАДФ с образованием НАДФН (см. выше). Измерение активирующего действия Mg^{2+} на фермент позволяет определять 0,1 мкг магния.

Ф. м. а. применяют гл. обр. в медицине, биохимии, фармакологии, а также в пищевой пром-сти.

Лит.: Methoden der enzymatischen Analyse. Hrsg. H. U. Bergmeyer, Weinheim, 1962.

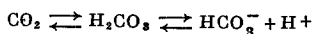
В. А. Яковлев.

ФЕРМЕНТЫ — катализаторы биологич. происхождения, вещества, ускоряющие химич. реакции, необходимые для жизнедеятельности организмов. Практически все биохимич. реакции, происходящие в живых организмах (от простейших одноклеточных до высших как в мире растений, так и в мире животных), являются каталитическими, т. е. ускоряются Ф. Объясняется это, по крайней мере, двумя обстоятельствами.

1) Организмы получают из среды в качестве источников энергии и строительного материала относительно устойчивые в химич. отношении вещества и осуществляют разнообразные биохимич. процессы, составляющие материальную основу их жизнедеятельности, в мягких условиях (низкая темп-ра, нормальное давление, разб. р-ры, близкая к нейтральной среда и т. п.). Чтобы биохимич. реакции происходили при этих условиях с необходимой (часто очень большой) скоростью, природа в ходе эволюционного развития создала высокоэффективные каталитич. механизмы.

2) Организмам в зависимости от условий, создающихся в клетке (ускорение реакций при повышении физиологич. активности, понижение скорости при уменьшении активности и т. п.), необходима эффективная регуляция скорости всех происходящих в них биохимич. реакций. Наиболее эффективным механизмом регуляции скорости биохимич. реакций является механизм, связанный с воздействием на активность Ф. В силу этой причины даже реакции, к-рые и без катализатора проходят с достаточной скоростью, в живых организмах управляются с помощью Ф. Примером подобного рода реакции является гидратация CO_2 и дегидратация угольной к-ты в тканях ор-

анизма (напр., механизм выведения из организма CO_2 , образующейся при окислительных процессах в клетках):



Эта реакция катализируется Ф. карбоангидразой (карбонат — гидролаза, шифр 4.2.1.1*).

Известно ок. 1000 Ф., катализирующих соответственное число индивидуальных реакций. До недавнего времени в наименовании Ф. был известный прозвол. Комиссия по ферментам Международного биохимич. союза (МБС) разработала классификацию и правила рациональной номенклатуры Ф., а также ввела единую систему нумерации (индексации) Ф.

Единицы измерения количества и активности ферментов. Все известные Ф. являются белками с мол. весом от десятков тысяч до миллиона и более, причем лишь немногие из них получены в индивидуальном состоянии и не во всех случаях надежно измерен мол. вес. Вследствие этого общеприняты в химии способы измерения количества Ф. в *г-молях* затруднительны. Для выражения количества Ф. пользуются единицами, основанными на оценке каталитич. эффекта Ф., т. е. скорости ферментативной реакции. Международной биохимич. союз рекомендовал единый условный способ для выражения абсолютных количеств Ф. За единицу количества фермента (Е) принимается такое его количество, к-рое катализирует превращение 1 *мкмоль* субстрата в 1 мин. в стандартных условиях (25°, оптимальная концентрация субстрата, оптimum pH). Производными единицами являются *кило-Е* (1000 Е) и *милли-Е* (0,001 Е). Содержание (условную концентрацию) Ф. в биологич. материале и в выделяемых препаратах выражают величиной удельной активности — числом единиц Ф. на 1 *мг* белка. Характеристика истинной каталитич. активности Ф. дается величиной молекулярной активности, т. е. числом молекул субстрата, претерпевающих превращение в 1 мин. при действии 1 молекулы Ф. при оптимальных условиях. Размерность этой величины, как следует из определения, мин^{-1} . Если молекула Ф. содержит не один, а несколько независимых каталитич. центров, то аналогичным образом должна оцениваться активность каталитического центра. Оба эти понятия соответствуют устаревшему понятию числа оборотов Ф.

Методы получения и очистки. Сырьем для получения Ф. является биологич. материал — органы животных, растения, микроорганизмы. Для промышленного получения Ф. используются гл. обр. микробы и грибки, содержание Ф. в к-рых может быть искусственно повышено селекцией и созданием специальных мутантов. Получение Ф. складывается из след. основных стадий: а) экстракция Ф. из материала (обычно солевыми, буферными р-рами); б) грубое фракционирование белков экстракта с освобождением от балластных белков и др. веществ; в) фракционирование обогащенных р-ров Ф. методами хроматографии на ионитах, препаративного электрофореза. При необходимости проводится кристаллизация и перекристаллизация Ф.

Методы измерения активности. Активность Ф. определяется измерением скорости катализируемых ими реакций, для чего в ходе реакции проводят анализ на содержание либо исходных веществ (субстратов), либо продуктов реакции. Наиболее точными методами измерения скорости реакций,

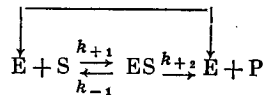
* Здесь и дальше наименование и обозначение Ф. с указанием индексов соответствует шифру в международной номенклатуре Ф. (см. Номенклатура и классификация ферментов), причем шифр Ф. обозначается буквами КФ (ключ фермента).

позволяющими получать кинетич. кривые, являются: а) Спектрофотометрич. методы, основанные на регистрации изменения оптич. плотности р-ра. Часто для этих целей используют хромогенные квазисубстраты, к-рые сами по себе не имеют окраски, но при действии Ф. дают окрашенные вещества. Напр., активность фосфатаз может быть измерена с использованием *п*-нитрофенилфосфата или фенолфталейнди-фосфата, при ферментативном гидролизе к-рых соответственно образуются окрашенные *п*-нитрофенол и фенолфталейн, нарастание концентрации к-рых может быть измерено спектрофотометром или колориметром.

б) Электрохимич. методы, основанные на изменении электрохимич. свойств р-ра при ферментативной реакции, регистрируемых соответствующими электродами или измерительными приборами, напр. скорость реакций, сопровождающихся образованием H^+ -ионов (при действии эстераз, фосфатаз, сульфатаз, гексокиназы и др.), может регистрироваться по сдвигу pH, по расходу щелочи на нейтрализацию H^+ -ионов и поддержание постоянства pH. В последнее время для измерения скорости ферментативных реакций применяют методы, основанные на измерении силы тока при приложении переменного потенциала высокой частоты. в) Манометрич. методы, применяющиеся в случаях, когда либо субстрат, либо продукт реакции является газообразным (реакции окисления с поглощением кислорода, реакции декарбоксилирования с образованием CO_2 и т. п.). Эти методы применяют также для реакций, в ходе к-рых образуются H^+ -ионы (кислота), способные из р-ров NaHCO_3 выделять CO_2 , объем которой измеряется манометрически.

Помимо перечисленных, в практике измерения скорости ферментативных реакций применяют и др. методы, специфичные для каждой данной реакции.

Кинетика ферментативных реакций. Скорость реакций, катализируемых Ф., определенным образом зависит от концентраций реагирующих веществ и условий среды. Характер этой зависимости определяется механизмом процесса. Общепринятым представлением об общем принципе действия Ф., независимо от конкретной природы Ф. и субстратов, является следующее. Фермент [Е] и субстрат [S] реагируют обратимо с образованием комплекса [ES], к-рый обладает более высокой реакционной способностью, чем исходный субстрат, и необратимо распадается с образованием продукта реакции (Р) и регенерацией исходного Ф.



Для стационарной стадии реакции, когда концентрация ES становится постоянной, и при условии, что $[\text{S}] > [\text{E}]$, выражение для [ES] будет иметь вид:

$$[\text{ES}] = \frac{k_{+1} [\text{E}]_0 [\text{S}]}{k_{-1} + k_{+2} + k_{+1} [\text{S}]}$$

Если обозначить

$$\frac{k_{-1} + k_{+2}}{k_{+1}} = K_m, \text{ то } [\text{ES}] = \frac{[\text{E}]_0 [\text{S}]}{K_m + [\text{S}]}$$

а скорость ферментативной реакции выразится ур-нием

$$v = \frac{k_{+2} [\text{E}]_0 [\text{S}]}{K_m + [\text{S}]}$$

При увеличении концентрации [S], когда $[\text{S}] > K_m$

$$v \approx k_{+2} [\text{E}]_0 \approx V$$

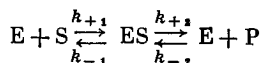
и скорость ферментативной реакции стремится к нек-рой постоянной величине (V) — максимальной скорости реакции. Следовательно, для рассматриваем-

мого механизма реакции

$$v = \frac{V[S]}{K_m + [S]}$$

где K_m носит наименование *Михаэлиса константы*, а все выражение — уравнения *Михаэлиса*. Это уравнение показывает, что при малых величинах концентрации субстрата скорость ферментативной реакции приблизительно линейно зависит от $[S]$, при очень высокой концентрации v стремится к максимальной скорости (V) и уже не изменяется с ростом $[S]$. Это же уравнение показывает, что при сохранении условия $[S] > [E]_0$, скорость реакции пропорциональна концентрации Φ .

Кинетика обратимых реакций с одним субстратом и одним продуктом реакции:



примером которой может быть взаимопревращение фумаровой и яблочной к-т, катализируемое Φ . Фумаратгидратазой (L-малат — гидролаза, шифр 4.2.1.2), описывается более сложной зависимостью:

$$v = \frac{\frac{V_s}{K_{ms}} [S] - \frac{V_p}{K_{mp}} [P]}{1 + \frac{[S]}{K_{ms}} + \frac{[P]}{K_{mp}}}$$

где

$V_s = k_{+2}[E]_0$ — максимальная скорость реакции слева направо;

$V_p = k_{-1}[E]_0$ — максимальная скорость реакции справа налево;

$K_{ms} = \frac{k_{-1} + k_{+2}}{k_{+2}}$ — константа *Михаэлиса* для субстрата S;

$K_{mp} = \frac{k_{-1} + k_{+2}}{k_{-2}}$ — константа *Михаэлиса* для продукта P. Однако, измеряя порознь начальные скорости реакции в прямом и обратном направлениях, можно пользоваться более простыми выражениями:

$$v_0 = \frac{V_s [S]_0}{K_{ms} + [S]_0}; \quad v_0 = \frac{V_p [P]_0}{K_{mp} + [P]_0}$$

которые по экспериментальным данным позволяют определять V и K_m . Еще более сложный вид имеют уравнения кинетики двухсубстратных ферментативных реакций, в особенности обратимых реакций, в которых фермент-субстратные комплексы претерпевают многостадийные превращения. Однако в значительном числе случаев, исследуя зависимость начальной скорости реакции от концентрации субстрата, оказывается возможным вычислить основные кинетические константы — максимальную скорость реакции (V) и константу *Михаэлиса* (K_m). В случае простых механизмов (см. выше), если известна молярная концентрация фермента, по величине V может быть рассчитана константа скорости распада фермент-субстратного комплекса, поскольку $k_{+2} = V/[E]_0$. Нетрудно видеть, что эта величина представляет собой молекулярную активность фермента. Величина константы *Михаэлиса* даже для простейших ферментативных реакций более сложна для интерпретации, поскольку определяется соотношением трех констант скорости. В случае, когда $k_{+2} < k_{-1}$, $K_m \approx k_{-1}/k_{+2} + 1 = K_s$, следовательно, K_m представляет константу диссоциации комплекса ES на E и S , которая в ферментативной кинетике наз. константой субстрата и обозначается K_s . Константа субстрата служит мерой сродства фермента к субстрату (сродство обратно пропорционально величине K_s) и, следовательно, является важной мерой каталитического эффекта Φ . Кон-

станта *Михаэлиса* может служить мерой сродства субстрата и Φ . лишь при соблюдении указанного выше неравенства, что нередко реализуется практически. При других соотношениях констант скорости промежуточных реакций величина K_m более сложно связана с K_s и далеко не всегда служит мерой сродства субстрата к Φ . (значения K_m для некоторых Φ . приведены в табл. 1).

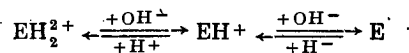
Таблица 1. Константы *Михаэлиса* для некоторых ферментов

Фермент	Субстрат	K_m , мм
Глюкозодегидрогеназа . . .	Глюкоза	150
Липаза	Монобутирин	75
Алиастераза	Метилбутират	22
Карбоангидраза	CO ₂	7,5
Аргининдекарбоксилаза . . .	L-аргинин	0,75
Изоцитратдегидрогеназа . .	Изоцитрат	0,45
Пируваткиназа	Фосфоэ-лпниру- ват	0,086
Гуаниндезаминаза	Гуанин	0,005

Можно предполагать, что развивающиеся методы скоростной нестационарной кинетики ферментативных реакций позволят в будущем надежно оценивать константы скорости промежуточных стадий процесса.

Характерной чертой ферментативных реакций является зависимость их скорости от концентрации водородных ионов, обычно выражающаяся кривой с одним или реже несколькими максимумами (рис. 1). Причиной такой зависимости является амфотерная природа Φ . — наличие в молекуле белка кислотных и основных функциональных групп, участвующих в каталитическом действии и способных к диссоциации.

Если представить схематически диссоциацию Φ . (Е) ур-нием:



и принять, что активной его формой является EH^+ , то очевидно, что при переходе от E по мере увеличения концентрации водородных ионов будет возрастать концентрация EH^+ и, следовательно, скорость ферментативной реакции; при дальнейшем увеличении $[H^+]$ будет образовываться больше неактивной двухзарядной формы Φ . EH_2^+ , и скорость реакции будет падать.

Анализ стационарной кинетики ферментативных реакций простейших типов, учитывающий концентрацию H^+ -ионов и соответствующие константы диссоциации кислотных и основных группировок Φ . (K_a и K_b), приводит к следующему кинетическому ур-нию:

$$v = \frac{V[S]}{[S] + K_m \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_b} \right)}$$

По этому уравнению на основании исследования зависимости v от pH могут быть найдены значения K_a и K_b , позволяющие в первом приближении идентифицировать функциональные группы Φ , участвующие в каталитическом процессе. При более сложном механизме реакции (наличие нескольких стадий, кислотно-основная диссоциация промежуточных соединений, отличная от диссоциации исходного Φ . и т. д.) ур-ния

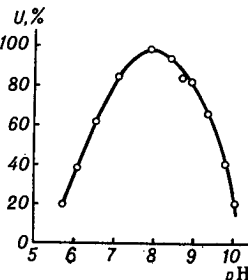


Рис. 1. Зависимость активности холинэстеразы сыворотки крови от pH ; субстрат — ацетилхолин.

Таблица 2. Константы диссоциации свободных ферментов и фермент-субстратных комплексов

Фермент	Субстрат	pK_s	pK_a	pK'_b	pK'_a
Пепсин	Яичный альбумин	—	—	—	2,2
α -Химотрипсин . . .	Метиловый эфир гидрокоричной кислоты	7,2	8,0	7,2	8,0
Холинэстераза . . .	Ацетилхолин	6,2	7,7	—	6,2
Ацетилхолинэстераза	То же	7,2	10,3	—	—
Сахараза	Сахароза	2,6—3,0	6,6—6,8	—	6,6—6,8
β -Амилаза	Амиллоза	4,0	8,0	—	8,0
Уреаза	Мочевина	6,6	9,0	—	9,0
Фумаратгидратаза . .	Фумарат	5,7	7,2	6,0	7,7
То же	Малат	5,7	7,2	7,0	9,0

делаются более сложными, однако они позволяют оценить константы диссоциации соответствующих группировок фермента. В табл. 2 приведены значения констант диссоциации свободных Ф. (K_a и K_b) и фермент-субстратных комплексов (K'_a и K'_b) некоторых ферментов. В последнее время выяснилось, что влияние pH на активность Ф. может иметь более сложный механизм, связанный с воздействием на вторичную и третичную структуру Ф., определяющую уникальное строение активных центров Ф. (см. ниже Механизм действия Ф.).

Ингибиторы ферментов. Активность Ф. легко может быть снижена в результате воздействия некоторых веществ — ингибиторов Ф. Такими веществами иногда являются сами субстраты действия Ф. или продукты ферментативной реакции, если они имеются в среде в нек-рой избыточной концентрации. Объясняется это тем, что каталитич. действие наблюдается в случае, если субстрат [S] взаимодействует с Ф. своими несколькими реакционными центрами (напр., x , y и z , см. схему на рис. 2). Если же

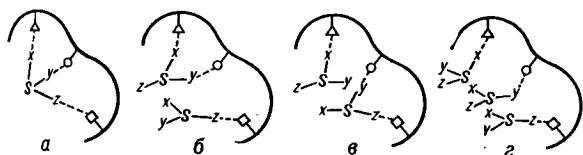


Рис. 2. Схема образования активных и неактивных фермент-субстратных комплексов.

соответствующие группировки активного центра частично заняты молекулами либо субстрата, либо продуктов реакции, то на них каталитич. процесс не происходит, наблюдается снижение активности Ф. в результате уменьшения концентрации активных молекул Ф. (случай б, в и г на рис. 2).

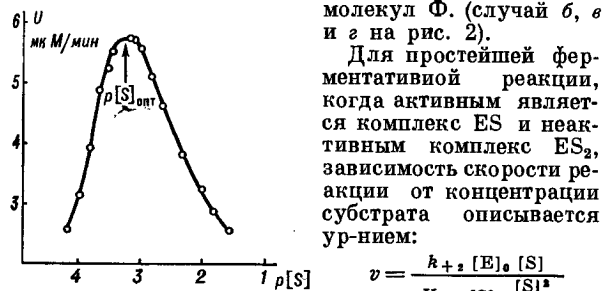


Рис. 3. Влияние концентрации ацетилхолина на скорость его гидролиза при действии холинэстеразы мозга мышей.

комплекса ES_2 . Графически эта зависимость выражается кривой с максимумом (пример см. на рис. 3). Кон-

Для простейшей ферментативной реакции, когда активным является комплекс ES и неактивным комплекс ES_2 , зависимость скорости реакции от концентрации субстрата описывается ур-нием:

$$v = \frac{k_{+2} [E]_0 [S]}{K_m + [S] + \frac{[S]^2}{K'_s}}$$

где K'_s — константа диссоциации неактивного

центра субстрата в точке максимума наз. оптимальной. Более сложные механизмы субстратного торможения (иной состав неактивного комплекса, тормозящий эффект на разных стадиях превращения ES комплекса R и т. д.) описываются ур-ниями, к-рые позволяют по экспериментальным данным зависимости $v=f([S])$ оценивать кинетич. константы, в том числе K'_s — константы диссоциации неактивных фермент-субстратных комплексов.

Важное значение в изучении строения и природы активности Ф. имеют исследования кинетики взаимодействия Ф. с специфич. ингибиторами — веществами строго определенного строения, реагирующими с функциональными группами Ф. и прямо участвующими в каталитич. акте либо участвующими в создании конформации Ф., необходимой для его активности.

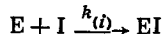
В кинетич. отношении ингибиторы Ф. разделяются на обратимо и необратимо реагирующие, а также на конкурентные и неконкурентные. Конкурентные ингибиторы обратимо действуют, реагируют, как правило, со свободным активным центром, с к-рым реагирует субстрат, и не реагируют с фермент-субстратным комплексом. Стационарная кинетика системы Ф. — субстрат — конкурентный ингибитор (I) описывается ур-нием:

$$v_{(i)} = \frac{V [S]}{K_m + [S] + \frac{K_m}{K_i} [I]}$$

где K_i — константа диссоциации комплекса Ф. — ингибитор. Неконкурентные ингибиторы реагируют вне активного центра, т. е. могут взаимодействовать с E и ES , снижая активность Ф. В этом случае кинетика описывается ур-нием:

$$v_{(i)} = \frac{V [S]}{(K_m + [S]) \left(1 + \frac{[I]}{K_i}\right)}$$

Известны более сложные механизмы действия обратимых ингибиторов, описываемые специальными ур-ниями. Измерения величин K_i в зависимости от строения и условий реакции (pH, темп-ра и т. д.) помогают выяснению химич. природы и топографии функциональных групп Ф., участвующих в каталитич. эффекте. При действии необратимых ингибиторов (конкурентных и неконкурентных) в системе Ф. — субстрат — ингибитор не возникает равновесия, и реакционная способность таких ингибиторов должна оцениваться величиной константы скорости $k_{(i)}$ реакции:



обычно $k_{(i)}$ — константа скорости бимолекулярной реакции, к-рая может быть измерена методами химич. кинетики.

Влияние темп-ры на скорость ферментативных реакций. Обычно температурная зависимость скорости ферментативных реакций описывается кривой с максимумом (рис. 4). Возрастание скорости реакции с повышением темп-ры качественно отражает обычную для всех химич. реакций закономерность. Уменьшение же скорости реакции при определенной для каждого Ф. темп-ре ($T_{opt.}$) происходит вследствие тепловой денатурации

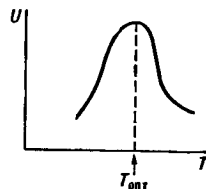


Рис. 4. Влияние темп-ры на скорость ферментативной реакции (схема).

белковой молекулы, сопровождающейся нарушением ее структуры, определяющей активность Ф.

Как и в *кинетике химической*, исследование зависимости скорости реакции от темп-ры в интервале, когда не наблюдается тепловой денатурации Ф., позволяют оценивать энергетич. характеристику процесса, важную для понимания механизма действия Ф. Трудность интерпретации экспериментальных данных зависимости стационарной скорости реакции от темп-ры связана с тем, что ферментативные реакции представляют сложные последовательные процессы. Если измеряемая скорость лимитируется к.-л. одной из последовательных реакций, напр. если ею является максимальная скорость реакции, определяемая одноступенчатым распадом фермент-субстратного комплекса $V = k_{+2}[E]_0$, то исследование зависимости $V = f(T)$ позволяет оценить энергию активации этой стадии реакции. При возможности измерения констант скорости отдельных стадий реакции при различных темп-рах могут быть оценены соответствующие величины энергии активации. Изучение зависимости константы субстрата (K_s) от темп-ры позволяет оценивать термодинамич. константы образования ES-комплекса (ΔH , ΔF , ΔS). Применение теории абс. скоростей реакций (теории переходного состояния) при анализе кинетики нек-рых ферментативных реакций позволило оценить энтальпию, энтропию и свободную энергию активации. Общий вывод из относительно небольшого пока числа таких исследований состоит в том, что высокая каталитич. активность Ф. объясняется как существенным снижением энергии активации, так и значительным благоприятным изменением энтропии системы в ходе реакции.

Механизм действия и строение ферментов. Ф. отличаются от небиологич. катализаторов, как правило, количественно более значительной активностью и в особенности высокой специфичностью действия. Обе эти особенности Ф. связаны с их строением и механизмом действия. Различают два основных типа Ф.: а) чисто белковой природы; б) белковой природы, но требующие для проявления каталитич. активности соединения с низкомолекулярными органич. веществами специального строения — *коферментами* (в этом случае белковая часть фермента наз. апоферментом). Иногда активность Ф. обоих этих типов связана с наличием в их составе металлч. или иных ионов — т. наз. ионных кофакторов. Структура основных коферментов и механизм их химич. превращений в ходе ферментативных реакций изучены (см. *Коферменты*, а также по наименованию отдельных коферментов). Установлено, что коферменты принимают прямое участие в катализируемых реакциях путем переноса определенных химич. группировок, а также электронов и протонов. Однако в отсутствие белка-апофермента они либо совершенно неактивны, либо могут осуществлять отдельные стадии реакции с небольшой скоростью (напр., восстановленные никотинамидные динуклеотиды и их аналоги, см., напр., *кодегидрогеназы*, способны с небольшой скоростью восстанавливать нек-рые соединения).

В белковой молекуле Ф. каталитич. функции выполняют относительно небольшие участки молекулы, к-рые получили наименование *активных центров*. Активный центр Ф. представляет собой строго ориентированный в пространстве ансамбль белковых функциональных групп, иногда с участием ионных кофакторов и коферментов, способный к избирательной хемосорбции молекул субстратов с образованием единого комплекса, внутри к-рого происходят химич. реакции (перераспределение электронов, разрыв и образование новых химич. связей), завершающиеся десорбцией продуктов реакции и регенерацией актив-

ного центра для новых каталитич. актов. Активные центры Ф. организуются не столько за счет близкого расположения в полипептидной цепи боковых групп аминокислот, но чаще в результате сближения далеко расположенных группировок при образовании вторичной и третичной структуры белка (см. *Белки*). Вследствие этого активность Ф. легко снижается и вовсе теряется при воздействиях, нарушающих третичную и вторичную их структуру (разрыв слабых внутрибелковых связей при нагревании, действия денатурирующих веществ и т. п.). Так, напр., активный центр рибонуклеазы, состоящей из 125 аминокислот, образуется в результате определенного сближения в пространстве гистидиновых остатков №№ 12 и 119, аспарагиновой к-ты № 121, аспарагина № 15, метионина и нек-рых др. остатков; в активный центр холинэстеразы входят, вероятно, такие аминокислоты полипептидной цепи, как серин, гистидин, одна из дикарбоновых к-т и, возможно, тирозин (точное расположение их в белке неизвестно, но показано, что, напр., гистидин и серин расположены в очень удаленных друг от друга участках полипептидной цепи). Механизм участия активных центров в каталитич. действии Ф. выяснен лишь для ограниченного их числа, однако общими чертами этого механизма являются: 1) высокая *комплементарность* (соответствие в пространственном и электронно-химич. смысле) структуры активного центра структуре субстратов и связанная с этим степень родства, обеспечивающая большую вероятность образования Ф. — субстратного комплекса, а также строго ориентированное взаимное расположение нескольких (обычно более трех) участников реакции, в результате к-рого маловероятные реакции высоких порядков заменяются мономолекулярными с существенным выигрышем в скорости за счет энтропийного фактора; 2) возможность одновременной атаки на молекулу субстрата нуклеофильных и электрофильных группировок активного центра; 3) образование временных ковалентных связей субстратов с активным центром, создающее условие активации субстрата перераспределением плотности электронов.

В последние годы возникло представление о том, что комплементарная структура активного центра не предсуществует в молекуле Ф. заранее, а образуется при сближении молекул субстрата и Ф. в результате взаимного их влияния друг на друга (гипотеза индуцированного контакта Кошланда). Теория активного центра Ф. развивается в направлении нек-рого расширения этого понятия, поскольку оказалось, что многие факты механизма действия Ф. нельзя объяснить участием в реакциях ограниченного числа функциональных групп и приходится признать необходимым какое-то участие элементов высших структур белка (третичной, иногда четвертичной) за пределами активного центра.

Системы ферментов. В клетках живых организмов нек-рая часть Ф. находится в растворенном состоянии в цитоплазме. Многие же Ф. локализованы в относительно жестких структурированных элементах клеток, причем их взаимное расположение обусловлено необходимой последовательностью реакций в *цепи обмена веществ*. Так, напр., реакции *окисления биологического*, составляющие т. н. дыхательную цепь, и сопряженные с ними реакции дыхательного фосфорилирования (запасание энергии окисления в форме молекул аденозинтрифосфорной к-ты) происходят в субклеточных частицах мембранного строения — митохондриях. Ф. этой цепи расположены в структуре митохондрий в строго определенной последовательности.

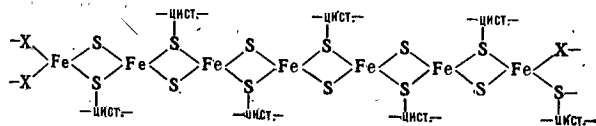
Применение. Практич. использование Ф. в неочищенном состоянии известно в различных отраслях пищевой и легкой пром-сти (изготовление

сыров, чая, табака, обработка кож и др.), в виноделии, пивоварении и других отраслях броидильной пром-сти. В последнее время для этих целей начали применять полуочищенные обогащенные ферментные препараты, получением к-рых занята специальная ферментная пром-сть. Ф. высокой очистки начинают находить применение в медицине для лечения нек-рых заболеваний (напр., фибринолизин — см. *Плазмин* — для лечения тромбозов сосудов, рибонуклеаза — для борьбы с нек-рыми вирусными инфекциями, и т. п.), а также в аналитич. химии (см. *Ферментативные методы анализа*).

Лит.: Ферменты, под ред. А. Е. Браунштейна, М., 1964; Яковлев В. А., Кинетика ферментативного катализа, М., 1965; Диксон М., Уэбб Э., Ферменты, пер. с англ., М., 1961; Уэбб Д. Л., Ингибиторы ферментов и обмена веществ, пер. с англ., М., 1966; The enzymes, ed. P. D. Boyer [a. o.], v. 1-7, N. Y.—L., 1959—63. В. А. Яковлев.

ФЕРМИЙ (Fermium) Fm — радиоактивный химич. элемент с п. н. 100, относится к актинидам.

ФЕРРЕДОКСИН — железосодержащие белки негеминной природы, участвующие в нек-рых ферментативных реакциях переноса электронов. Первый Ф. был выделен из микроорганизмов *Clostridium pasteurianum* в 1962. В дальнейшем Ф. был найден во всех видах *Clostridia* и нек-рых др. анаэробных микроорганизмах, в фотосинтетич. бактериях, водорослях и зеленых растениях. Ф. из *Clostridium pasteurianum* имеет мол. в. 5600, изоэлектрич. точку 3,7, содержит 7 атомов железа и 7 неорганич. «сульфидных» групп, к-рые разрушаются при обработке Ф. разб. к-той, а также 7 цистеиновых остатков. При обработке Ф. сфенавтролином выделяется комплекс, содержащий Fe^{2+} . Изучение Ф. с помощью эффекта Мессбауэра подтвердило существование Fe^{2+} в Ф. и позволило предложить след. строение активного центра:



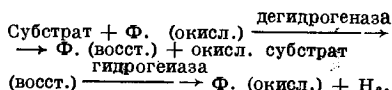
Ф. из других анаэробных микроорганизмов имеют близкие мол. веса, содержание железа и серы, но отличаются кристаллич. строением, спектральными характеристиками, аминокислотным составом и ферментативной активностью. Тирозин, фенилаланин, аргинин, лизин и лейцин либо не содержится в Ф., либо содержится в количестве 1 или 2 остатков на молекулу белка. Высокое содержание глутаминовой и аспарагиновой к-т в Ф. обуславливает их заметно кислые свойства.

Ф. из бактерий в окисленной форме имеют максимумы абсорбции при 285, 300 и 390 м.мк; в восстановленной форме имеет максимум при 260 м.мк. Ф. в восстановленной форме быстро окисляется кислородом воздуха. Ф. из хлоропластов шпината (изв. ранее «фотосинтетической пиридиннуклеотидредуктазой») отличается от Ф. из бактерий по мол. весу (17 000), по содержанию железа (6 атомов на молекулу) и по спектральным характеристикам (максимумы абсорбции при 276, 330, 420 и 465 м.мк). Ф. из хлоропластов и Ф. из бактерий оказались очень близкими по ферментативным свойствам и способны взаимно заменять друг друга в нек-рых окислительно-восстановительных реакциях.

Ф. — низкопотенциальные переносчики электронов. При рН 7,55 окислительно-восстановительный потенциал Ф. из бактерий $E'_0 = -417$ мв; E'_0 Ф. из хлоропластов — 432 мв при рН 7,55.

Основные ферментативные реакции, в к-рых участвует Ф., — фиксация азота и фотосинтез. В процессе фиксации молекулярного азота Ф. является, веро-

ятно, промежуточным переносчиком электронов к активированному азоту. При фотосинтезе происходит фотовосстановление Ф., к-рый может затем переносить электроны на НАДФ или расходовать их в ряде др. ферментативных реакций. Ф. участвуют как переносчики электронов во многих ферментативных реакциях, связанных с использованием или образованием молекулярного водорода: окислительное декарбоксилирование пировиноградной к-ты; образование H_2 из гидросульфита, α -кетомасляной и α -кетоглутаровой к-т; выделение H_2 хлоропластами на свету с цистеином или аскорбиновой к-той в качестве доноров электронов; восстановление молекулярного H_2 нитрата и гидроксиламина до аммиака, мочевого к-ты до ксантина, пировиноградной к-ты до молочной к-ты, фумаровой — до янтарной и т. д. Реакции микробиологич. образования молекулярного водорода с участием Ф. протекают по схеме:



Лит.: Mortenson L., Valentine R., Carnahan J. M., Biochem. Biophys. Res. Commun., 1962, 7, № 6, 448; Любимов В. И., в кн.: Успехи биологической химии, т. 7, М., 1965, с. 176—95; Mortenson L., Biochim. et Biophys. acta, 1964, 84, № 1, 71; King H. K., Sci. Progr., 1965, 53, № 210, 263. Л. А. Сырцова.

ФЕРРИТИН — железосодержащий белок печени, селезенки, костного мозга и др. тканей животных. В состав Ф. железо входит в виде комплексного соединения $(FeO(OH))_x(FeO \cdot OPO_3H_2)_y$. По данным электронной микроскопии, мицеллы комплексного соединения железа в Ф. окружены белком, наз. апоферритином. Белок отделяется при диализе против р-ров восстанавливающих веществ (напр., гидросульфита). Константа седиментации апоферритина 17,6 S, мол. в. 480000; апоферритин состоит из субъединиц с мол. весом ок. 30 000. Химич. состав апоферритина селезенки лошади (в %): 2,98 глицина, 5,15 аланина, 3,55 серина, 2,94 треонина, 1,30 пролина, 3,56 валина, 2,01 изолейцина, 14,09 лейцина, 5,36 фенилаланина, 4,53 тирозина, 0,81 триптофана, 1,02 цистина/2, 2,15 метионина, 15,49 глутаминовой к-ты, 10,44 аспарагиновой к-ты, 6,93 аргинина, 3,54 гистидина, 5,19 лизина, 1,60 амидного азота. Ф. выполняет в организме функцию резерва железа.

Лит.: Comprehensive biochemistry, ed. M. Florkin, E. Stoltz, v. 8, Amst.—[a. o.], 1963; Hoffmann T., Harrison P., J. Mol. Biol., 1963, 6, 256. В. А. Шлихтер.

ФЕРРИТЫ (оксиферы) — комплексные металлич. окислы общей формулы $MeO \cdot Fe_2O_3$, обладающие ценными магнитными свойствами. Относятся к классу магнитомягких неметаллических материалов и являются, как правило, ферромагнитными полупроводниками. Нек-рые Ф., как, напр., $ZnO \cdot Fe_2O_3$ и $CdO \cdot Fe_2O_3$, не обладают ферромагнитными свойствами. Ф. получают гл. обр. синтезом в твердой фазе в результате совместного отжига порошков окислов при высоких темп-рах (1000—1400°). Ф. Ni, Mn, Cu, Mg, Fe, Co, Zn, Cd кристаллизуются в кубич. решетке типа шпинели. Ион Cd является предельным по размерам для образования кубич. структуры. Ф. кубич. структуры образуют непрерывный ряд твердых р-ров замещения, что широко используется для получения сложных Ф. Особый интерес представляют сложные Ф., получающиеся в результате совмещения ферромагнитных и неферромагнитных Ф. (напр., $ZnO \cdot Fe_2O_3$ и $NiO \cdot Fe_2O_3$). При этом значительно улучшаются магнитные свойства, что объясняется снижением точки Кюри до темп-р, превышающих лишь на 50—100° рабочую темп-ру изделий, а вблизи точки Кюри магнитная проницаемость ферромагнитного материала резко возрастает. Ф. обладают высоким уд. электро-сопротивлением (в 10^4 — 10^{12} раз больше, чем метал-

лы), что приводит к весьма малым потерям на вихревые токи.

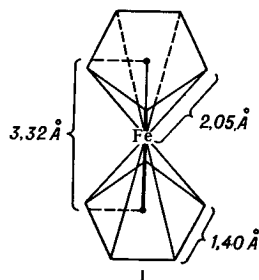
Ф. широко используют в современной радиотехнич. аппаратуре, в счетнорешающих устройствах, в автоматике и телемеханике.

Лит.: Ферриты. Доклады III Всес. совещания по физ.-хим. свойствам ферритов..., Минск, 1960; Смоленский Г. А., Неметаллические ферромагнетики — ферриты, Изв. АН СССР, сер. физич., 1952, 16, № 6. В. И. Ликтман.

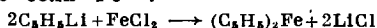
ФЕРРОМАГНЕТИЗМ — см. Магнитные свойства.

ФЕРРОСПЛАВЫ — см. Железа сплавы.

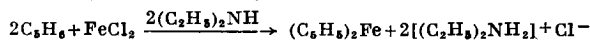
ФЕРРОЦЕН (би-с-циклопентадиенилжелезо) $(C_5H_5)_2Fe$ — оранжевые кристаллы, d 1,49, т. пл. 173°. Ф. легко возгорается при 100°, перегоняется с водяным паром, хорошо растворим в органич. растворителях, весьма устойчив и разлагается лишь выше 470°. Молекула Ф. имеет структуру (I) пентагональной антипризмы с атомом железа в центре (т. наз. «сэндвич»-структура). Дипольный момент Ф. $\mu = 0$. В Ф., как и в других ценовых соединениях, атом металла связан со всей системой π -электронов циклопентадиенильных колец (см. Пи-комплексы).



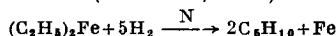
Ф. синтезируют: 1) действием циклопентадиениллития (натрия) или циклопентадиенилмагнийбромида на галогенные соли Fe^{2+} :



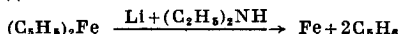
2) реакцией циклопентадиена с металлом, железом, с окисью или карбонилами железа, а также с галогенными солями железа:



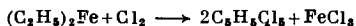
выход ~88%. При окислении Ф. $FeCl_3$, кислородом воздуха и др. в кислых средах образуются синие растворы солей катиона феррициния, $[(C_5H_5)_2Fe]^+$; восстановители переводят его обратно в Ф. В диеновый синтез Ф. не вступает, гидрируется лишь в очень жестких условиях (280 атм, 350°):



он легко расщепляется растворами щелочных металлов в жидком аммиаке и аминах:



Cl_2 , Br_2 разлагают Ф. с образованием пентагалогенциклопентадиенов:

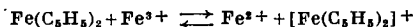


Ф. является небензойной ароматической системой, поэтому для него характерны реакции замещения атомов водорода. К реакциям этого типа относятся ацилирование и алкилирование по Фриделю — Крафту, формилирование, сульфирование пиридинсульфотриоксидом, изотопный обмен водорода в кислых средах, реакции металлирования и меркурирования, а также арилирование солями диазония. Электрофильное и радикальное замещение происходит для Ф. гораздо легче, чем для бензола. Получены многочисленные его производные. Галогенирование и нитрование Ф. не удается, т. к. при этом он окисляется до феррициния. Для Ф. не известны реакции нуклеофильного замещения.

Лит.: Rosenblum M., Chemistry of the iron group metalloenes, pt 1—2, N. Y.—[a. o.], 1965—66; Химия металлоорганических соединений, под ред. Г. Цейсса, пер. с англ., М., 1964; Несмеянов А. Н., Ж. Всес. хим. о-ва, 1962, 7, № 3, 249; Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Усп. химии, 1958, 27, вып. 1; Небензойные ароматические соединения, пер. с англ., М., 1963; Little W. F., в кн.: Survey of progress in chemistry, v. 1, N. Y.—L., 1963.

А. Г. Гинзбург.

ФЕРРОЦЕНОМЕТРИЯ — титриметрический метод, основанный на применении р-ров ферроцена $Fe(C_5H_5)_2$, к-рый сравнительно легко взаимодействует со многими окислителями, переходя в ионы феррициния $[Fe(C_5H_5)_2]^+$ синего цвета. Так, ионы Fe^{3+} взаимодействуют с ферроценом по ур-нию:



Равновесие в минеральноокислом р-ре устанавливается достаточно быстро и сдвинуто практически полностью вправо. Это позволяет удобно титровать ионы Fe^{2+} в разб. минеральноокислой среде р-ром ферроцена. Для установления конечной точки прибавляют роданид, к-рый дает с ионами Fe^{3+} соединения красного цвета и не взаимодействует с образующимися при титровании ионами феррициния. При титровании Fe^{3+} окраска раствора изменяется от красной к синей через промежуточный фиолетовый оттенок. Чтобы увеличить отчетливость перехода окраски, к титруемому р-ру прибавляют к.-л. индифферентное вещество желтого цвета, напр. хлорид 2,4-динитро-*N*-фенилпиридиния. В этом случае окраска в конечной точке изменяется от красной к голубовато-зеленой. При определении Fe^{3+} титрантом служит 0,01 н. этанольный р-р ферроцена (титр р-ра хорошо очищенного ферроцена не изменяется более 4 недель). К анализируемому р-ру объемом 200—250 мл, содержащему 2,5—10 мг Fe^{2+} , прибавляют 5 мл 1 н. р-ра NH_4SCN , 10 мл 2 н. HCl , несколько капель разб. этанольного р-ра хлорида 2,4-динитро-*N*-фенилпиридиния и титруют р-ром ферроцена. При определении 5 мг Fe погрешность составляет $\pm 0,025$ мг. Не мешают превосходящие количества Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} , Hg^{II} , Pb^{II} , As^{III} , Sb^{III} , Bi^{III} , Al^{III} , Ti^{IV} , щелочноземельных и щелочных металлов. Мешают Cu^{II} , H_2O_2 . Помехи от фторидов устраняют добавлением $ZrOCl_2$ (появление окрашивания роданидного комплекса Fe^{III}). В присутствии избытка H_3PO_4 титруют без добавления желтого соединения, в этом случае окраска изменяется от желтой к синей. Возможно также титровать ферроцен в р-ре или суспензии р-ром $FeCl_3$. Переход окраски в конечной точке в этом случае — от оранжево-желтой к красной.

Лит.: Wolff L., Franz H., Henning H., Z. Chem., 1961, 1, № 7, 220. А. И. Бусев.

ФЕТУИН — гликопротеид, составляющий 40% белков крови эмбрионов. Наиболее хорошо изучен Ф. эмбрионов телят; его константа седиментации 3,47S, константа диффузии $5,73 \cdot 10^{-7}$ cm^2/sec , парциальный уд. объем 0,696 cm^3/g , мол. в. 48400, характеристич. вязкость 7,8 cm^3/g , изоэлектрич. точка при pH 3,3; электрофоретич. подвижность при pH 8,6 и ионной силе 0,1 равна $5,6 \cdot 10^{-5}$ $cm^2 \cdot e^{-1} \cdot sec^{-1}$. Химич. состав этого Ф. (в %): 7,84 аспарагиновой к-ты, 5,20 треонина, 4,71 серина, 9,04 глутаминовой к-ты, 6,76 пролина, 2,85 глицина, 4,91 аланина, 8,24 валина, 3,49 изолейцина, 6,27 лейцина, 2,28 тирозина, 3,30 фенилаланина, 4,36 лизина, 2,89 гистидина, 3,79 аргинина, 2,55 цистина/2, 0,86 триптофана, 0,69 амидного азота, 8,20 сиаловой к-ты, 7,20 гексозамина, 4,15 галактозы, 2,70 маннозы. Физиологич. роль Ф. не установлена, в постэмбриональном периоде развития организмов он исчезает.

Лит.: Белки, под ред. Г. Нейрата и К. Бейли, пер. с англ., т. 3, ч. 1, М., 1958, с. 375; J. Biol. Chem., 1960, 235, № 10, 2860; 1962, 237, № 5, 1507. В. О. Шпикитер.

ФИБРИН — см. Фибриноген.

ФИБРИНОГЕН — глобулярный белок, содержащийся в плазме крови в концентрации ок. 0,25%. Ф. нерастворим в воде и хорошо растворяется в солевых р-рах. Растворы Ф. вязки и характеризуются двойным лучепреломлением в потоке; мол. вес бычьего Ф. 330 000, константа седиментации 7,9 S. По данным электронного микроскопии, молекулы Ф. представляют

соединенные стержнями; общая длина молекулы 475 Å. При pH 12,8 Ф. диссоциирует на 2 компонента: с мол. в. 230 000 и мол. в. 14 500 (константы седиментации соответственно 5,5 S и 1,77 S). Изoelekтрич. точка Ф. находится при pH 5,4, электрофоретич. подвижность при pH 8,6 и ионной силе 0,1 равна $2,1 \cdot 10^{-5}$ см²/вольт·сек. При электрофорезе на бумаге Ф. занимает положение между β- и γ-глобулинами. Состав Ф. человека (в %): 16,9 общего азота, 3,7 аланина, 7,8 аргинина, 2,6 гистидина, 0,4 цистина, 2,3 цистина, 2,6 метионина, 3,3 триптофана, 5,5 тирозина, 7,0 серина, 6,1 треонина, 7,1 лейцина, 5,6 глицина, 13,1 аспарагиновой к-ты, 14,5 глутаминовой к-ты, 4,8 изолейцина, 5,7 пролина, 4,6 фенилаланина, 9,2 лизина.

Ф. является основным компонентом системы свертывания крови. Под влиянием тромбина Ф. превращается в нерастворимый белок — фибрин, к-рый состоит из поперечнополосатых фибрилл со средним значением периода 230 Å. Переход Ф. в фибрин протекает по схеме:



При образовании фибрина мономера от Ф. отщепляются два пептида с мол. в. 2000 и 2400. Ф. выделяют из плазмы крови осажением 5—8%-ным этиловым спиртом при pH 7,0, а также осажением при 50%-ном насыщении NaCl либо 25—33%-ном насыщении NH₄SO₄. Количественное определение Ф. в крови производится методом рефрактометрии, основанным на определении разности показателей преломления между образцами плазмы, взятыми до и после осаждения Ф., а также колориметрич. методом, основанным на растворении в щелочи фибрина, полученного из определенного объема плазмы, и определении количества белка бигуретовой реакцией. Фибрин применяют в хирургии в виде пленок для закрытия дефектов мозговой оболочки, а также для остановки кровотечений.

Лит.: Кудряшов Б. А., Проблемы свертывания крови и тромбообразования, М., 1960, с. 125; Белли, под ред. Г. Нейрата и К. Бейли, пер. с англ., т. 3, ч. 2, М., 1959, с. 367; т. 3, ч. 1, М., 1958, с. 363; Актуальные вопросы современной биохимии, т. 1, М., 1959, с. 275; Lasker I. K., Laidner J. A., Folk J. E., Nature, 1960, 187, № 4739, 758; Lasker I. K., Laidner J., Physiol. Revs, 1964, 44, № 2, 127. В. Л. Шпицберг.

ФИБРИНОЛИЗИН — см. Плазмин.

ФИБРОИН — фибриллярный белок; содержится в шелке (до 75%) совместно с белком серицином. Ф. нерастворим в обычных буферных р-рах, разбавленных к-тах и щелочах. Для получения р-ров Ф. шелк предварительно освобождают от серицина кипячением в воде с детергентом, обрабатывают конц. р-рами LiBr, LiI, тиоцианата лития или Cu-этилендиамина. После удаления солей диализом получают р-р Ф. с мол. весом ок. 30 000. Ф., полученный из желез тутового шелкопряда экстракцией 1%-ным NaHCO₃, имеет коэфф. седиментации ок. 1,5S. Аминокислотный состав Ф. тутового шелкопряда (в %): 32,57 глицина, 26,73 аланина, 13,54 серина, 1,19 треонина, 0,38 пролина, 2,85 валина, 1,04 изолейцина, 0,86 лейцина, 0,92 фенилаланина, 10,86 тирозина, 0,36 триптофана, 1,95 аспарагиновой к-ты, 1,68 глутаминовой к-ты, 0,91 аргинина, 0,38 гистидина, 0,50 лизина. В Ф. отсутствуют серусодержащие аминокислоты (цистин, цистеин, метионин). Предполагается, что основную часть полипептидных цепей Ф. составляют фрагменты, имеющие следующую последовательность аминокислотных остатков: -ал-глиц-ал-глиц-X-глиц-, где X — серин или другой аминокислотный остаток. Рентгенограммы Ф. сходны с рентгенограммами β-кератина. Возможно, что волокно Ф. имеет кристаллич. области, состоящие из вытянутых аланил-глициновых фрагментов, распо-

ложенных вдоль оси волокна, и аморфные области, состоящие из др. аминокислот.

Лит.: Гауровиц Ф., Химия и функция белков, пер. с англ., М., 1965, с. 237; Белли, под ред. Г. Нейрата и К. Бейли, пер. с англ., т. 3, ч. 2, М., 1959, с. 342; Advances in Protein Chem., 1958, 13, 107. В. Л. Шпицберг.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА — пограничная область науки, возникающая на стыке физики, химии, физики твердого тела и механики материалов. Возникновение и быстрое развитие Ф.-х. м. как самостоятельной научной области было вызвано потребностями новой техники в связи с резким повышением требований к материалам как в отношении их прочности и жаропрочности, так и в отношении их стойкости к воздействию высокоагрессивных сред, высоких темп-р и давлений. Проблема создания таких материалов требует глубокого проникновения в закономерности формирования структуры и свойств твердого тела в их связи с внешней активной средой. При этом основное значение приобретает надмолекулярная структура — вторичные высокодисперсные образования, как правило, иной физико-химич. природы, чем данное твердое тело. Значительную роль при формировании подобных структур играют малые адсорбционно-активные добавки, модифицирующие поверхность растущих зерен, что приводит к их резкому измельчению. Кроме того, такие добавки заполняют дефектные места кристаллич. решетки (границы блоков и зерен, полые дислокационные ядра и др.), что затрудняет развитие этих дефектов и тем самым повышает прочность материала. Знание физико-химич. закономерностей и механизма этих явлений дает физике твердого тела мощное средство управления молекулярной (атомной) и надмолекулярной структурой твердых тел, а механике возможность регулировать упругие, пластич. и прочностные свойства материалов.

В конце 20-х гг. 20 в., гл. обр. благодаря работам П. А. Ребиндера и его школы, было установлено, что внешняя среда и содержащиеся в ней *поверхностно-активные вещества* (ПАВ) существенным образом влияют на механич. свойства твердых тел в результате адсорбции ПАВ на внешних и внутренних поверхностях раздела (см. *Адсорбционное понижение прочности*). В дальнейшем были разработаны основы физико-химич. теории деформации и разрушения твердых тел, гл. обр. металлов, с учетом адсорбционного воздействия внешней среды.

Вместе с тем развитие современной *коллоидной химии* позволило установить основные закономерности и механизм структурообразования в дисперсных системах. Использование этих результатов совместно с физич. представлениями о процессах кристаллизации и образования новых фаз позволило наметить оригинальные физико-химич. пути создания новых материалов типа *САП, керметов и ситаллов*, отличающихся высокой прочностью и жаропрочностью.

Работами советских ученых было показано, что низкочастотные вибрационные воздействия исключительно эффективны в процессах образования разного рода порошковых материалов, а также в процессах образования коагуляционных и кристаллизационных структур, что особенно важно при формировании строительных материалов и прежде всего бетонов. Наряду с этим проникновение в механизм действия ПАВ при деформации твердых тел дало возможность разработать новые высокоэффективные смазочные материалы, обеспечивающие механич. обработку новых прочных и сверхпрочных материалов.

Ф.-х. м. решает две основные задачи: 1) выяснение закономерностей и механизма физико-химич. и механич. процессов получения различного рода твердых тел, структурированных дисперсных систем, строительных и конструкционных материалов с заданными механич. свойствами и структурой; 2) установление за-

висимостей механич. свойств твердых тел и структурированных систем (особенностей протекания в них процессов деформации и разрушения) от совокупности механич. факторов, темп-ры, состава и структуры исследуемого тела и его физико-химич. взаимодействия с окружающей средой.

Основным направлением решения 1-й задачи Ф.-х.м. является развитие теории структурообразования в процессах гидратационного твердения вяжущих веществ (цементов, извести, гипса и др.), а также в процессах кристаллизации твердых тел из расплавов (гл. обр. металлов и сплавов) и образования порошковых (пористых) материалов при прессовании, спекании и кристаллизации из р-ров. С развитием этой теории связаны научные основы новой технологии получения быстротвердеющих высокопрочных и долговечных бетонов. Особое значение при этом получают характерные для Ф.-х.м. закономерности совместного влияния добавок ПАВ и механич. воздействия — вибрационного диспергирования (домол или активация), вибрационного перемешивания и уплотнения бетонных смесей. Развитие теории структурообразования при кристаллизации из расплавов открывает новые возможности управления структурой металлов и сплавов модифицированием расплава поверхностно-активными добавками, созданием высокодисперсных эмульсий одного металла в другом в условиях весьма малого поверхностного натяжения на границах несмешивающихся фаз, а также образованием тонкодисперсных суспензий нерастворимых коллоидных примесей в металлах (окислов, карбидов, силицидов и т. п.). В тех случаях, когда удастся создать каркас (ячеистую структуру) из таких примесей внутри металла (но без сплошного обволакивания, «капсулирования» частиц металла), такой материал оказывается весьма прочным и жаропрочным. Аналогичные методы в производстве стекла приводят к созданию ситаллов.

Наряду с получением плотных искусственных твердых тел Ф.-х.м. решает и проблему получения пористых тел с особыми механич., тепловыми и др. свойствами: высокопрочных металлокерамич. изделий, строительных деталей с высокими тепло- и звукоизоляционными свойствами, разного рода адсорбентов и катализаторов. Теория структурообразования в таких материалах, основанная на представлениях о коагуляционных и конденсационно-кристаллизационных структурах, указывает пути решения основных задач оптимальной технологии получения этих материалов и, в частности, пути достижения наибольшей прочности при наименьшем объеме весе.

Основным направлением решения 2-й задачи Ф.-х.м. является развитие физико-химич. теории прочности твердых тел, к-рая бы учитывала наряду со структурой, составом, характером напряженного состояния и темп-рой также и физико-химич. особенности взаимодействия деформируемого твердого тела с окружающей средой. Это взаимодействие, имеющее адсорбционную природу, может в тех случаях, когда в окружающей среде содержатся ПАВ, коренным образом изменить процесс деформации и разрушения твердого тела — резко понизить его прочность и пластичность или, наоборот, повысить их, значительно сместить темп-рный порог хладноломкости, ускорить или затруднить ползучесть и т. д. Таким образом, физико-химич. теория прочности дает возможность найти и обосновать новые методы механич. обработки твердых тел, особенно металлов, разработать комплексные процессы оптимальной механич., физико-химич. и термич. обработки материалов.

Решение основных задач Ф.-х.м. будет существенно способствовать решению проблемы создания материалов с особыми свойствами для новейшей техники.

Лит.: Ребиндер П. А., Физико-химическая механика, М., 1958; Лихтман В. И., Шуклин Е. Д., Ребиндер П. А., Физико-химическая механика металлов, М., 1962; Ребиндер П. А., Новая технология дисперсных материалов, Вестник АН СССР, 1964, № 8, с. 28. В. И. Лихтман.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

ЗА — условное название большого числа колич. методов анализа, основанных на измерении различных физич. свойств соединений или простых веществ с использованием соответствующих приборов. Измеряют плотность, поверхностное натяжение, вязкость, поглощение лучистой энергии (рентгеновских лучей, ультрафиолетового, видимого, инфракрасного излучений и микроволн), помутиение, излучение радиации (вследствие возбуждения), комбинационное рассеяние света, вращение плоскости поляризации света, показатель преломления, дисперсию, флуоресценцию и фосфоресценцию, дифракцию рентгеновских лучей п электронов, ядерный и электронный магнитный резонанс, полуэлектродные потенциалы, потенциалы разложения, электрич. проводимость, диэлектрич. постоянную, магнитную восприимчивость, темп-ру фазовых превращений (темп-ра кипения, плавления и т. п.), теплоты реакции (горения, нейтрализации и т. д.), теплопроводность и звукопроводность (газов), радиоактивность и другие физич. свойства. В настоящее время все чаще физико-химич. методы анализа называют (более правильно) *инструментальными методами анализа*.

Лит. см. при ст. *Инструментальные методы анализа*. А. И. Бусев.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

— область химии, изучающая посредством сочетания физич. и геометрич. методов превращения, происходящие в равновесных системах. Системы, изучаемые Ф.-х. а., в соответствии с правилом фаз (см. *Фаз правило*) делятся: а) по характеру фазового строения на гетерогенные (состоящие из двух или большего числа фаз), гомогенные (состоящие из одной фазы) и конденсированные (не содержащие пар- или газообразных фаз); б) по числу степеней свободы на безвариантные, одно-, двух-, трех- и многовариантные; в) по числу независимых компонентов на одно-, двух-, трех- и многокомпонентные (употребительны также термины двойные, тройные, четверные системы).

В основе Ф.-х. а. лежит исследование зависимостей между составом системы (или другими параметрами состояния, напр. темп-рой, давлением) и величинами ее измеримых физич. свойств (электропроводностью, твердостью, вязкостью, показателем преломления и другими физич. свойствами, число к-рых достигает 25—30). В Ф.-х. а. широко применяется изучение микроскопич. строения (твердых и твердо-жидких) систем при помощи оптич. микроскопа (в проходящем и в отраженном свете); в последние годы положено начало использованию для целей Ф.-х. а. электронного микроскопа. Одним из важнейших методов современного Ф.-х. а. является *рентгеноструктурный анализ*.

Кроме упомянутых выше статич. методов, в Ф.-х. а. получил применение кинетич. метод, основанный на изучении времени (скорости) превращения систем в зависимости от их состава. Найденные путем опыта соотношения между параметрами состояния и свойствами системы изображают графически в виде *диаграмм состояния* и диаграмм состав — свойство (или, общее, параметр состояния — свойство). Эти диаграммы наз. физико-химич., а также химич. диаграммами.

Состояние *однокомпонентных систем* определяется двумя переменными параметрами (обычно темп-рой и давлением); его изображение производится на плоскости. Состояние *двойных систем* изображается в трехмерном пространстве, т. к. определяется тремя переменными параметрами: темп-рой, давлением и *концентрацией* одного из компонентов. Для *тройных*

систем требуется четырехмерное пространство, т. к. число параметров состояния равно четырем (темпера, давление и концентрации двух компонентов). Вообще для системы из n компонентов число параметров состояния $N=n+1$ и для изображения состояния такой системы требуется пространство $(n+1)$ измерений. Однако, поскольку в Ф.-х. а. чаще всего приходится иметь дело с конденсированными системами, изучаемыми при атмосферном давлении, то для них число параметров состояния уменьшается на единицу. В соответствии со сказанным, изображение изобарич. диаграмм состояния двойных систем производится на плоскости (концентрация одного компонента откладывается по оси абсцисс, температура — по оси ординат), а тройных систем — в трехмерном пространстве (концентрации двух компонентов откладываются на плоскости, а температура — на перпендикулярах, восстановленных к плоскости концентраций). Для изображения изобарич. диаграмм состояния *многокомпонентных систем* служат особые приемы, излагаемые в специальной литературе. Зависимости между составом и измеримыми свойствами систем обычно изучаются при постоянных темп-ре и давлении. Поэтому построение изотермически-изобарических диаграмм состав — свойство (короче, изотерм свойства) производится для двойных систем на плоскости, а для тройных — в трехмерном пространстве.

Геометрич. исследование химич. диаграмм основано на двух общих положениях, введенных в химию Н. С. Курнаковым: а) принципу непрерывности и б) *соответствия принципу*.

Согласно принципу непрерывности, при непрерывных изменениях параметров, определяющих состояние системы, свойства ее отдельных фаз изменяются непрерывно; свойства системы, взятой в целом, изменяются также непрерывно, но лишь при условии, что число ее фаз остается постоянным; если же появляются новые фазы или исчезают прежние, то величины некоторых (но не всех) свойств могут претерпевать разрыв непрерывности. Согласно принципу соответствия, каждой фазе (химич. индивиду или раствору) или каждому комплексу фаз отвечает определенный геометрич. образ на химич. диаграмме.

Оба эти принципа иллюстрируются на рис. 1—4. На изотерме состав — электропроводность системы из двух металлов А и В, образующих непрерывный ряд *твердых растворов*, одной твердой фазе переменного состава (твердому р-ру) отвечает одна непрерывная кривая λ (рис. 1; λ_A и λ_B — электропроводности металлов А и В, x — концентрация компонента В).

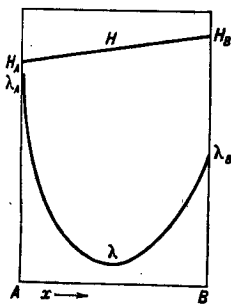


Рис. 1.

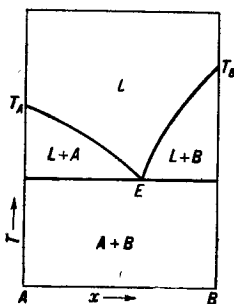


Рис. 2.

Если жидкие сплавы металлов А и В затвердевают в смесь кристаллов $A+B$, то на изотерме твердости этому комплексу твердых фаз отвечает одна прямая H (рис. 1; H_A и H_B — твердости компонентов А и В). Если из одной жидкой фазы L при охлаждении кристаллизуются две фазы, имеющие состав чистых компонентов А и В (рис. 2; T — темп-ра, T_A и T_B — точки

плавления А и В), то диаграмма темп-р начала их кристаллизации состоит из двух нисходящих кривых — T_AE и T_BE , пересекающихся в эвтектич. точке E . Поле L отвечает жидкой фазе; поля $L+A$ и $L+B$ — ее смесям с кристаллами А и соответственно В, поле $A+B$ — смеси кристаллов А и В.

Изотерма вязкости жидкой системы А—В, в к-рой образуется прочное определенное соединение A_mB_n (рис. 3; η_A и η_B — внутреннее трение компонентов А и В), состоит из одной непрерывной кривой $\eta_A D \eta_B$, отвечающей одной жидкой фазе переменного состава — раствору. Эта кривая имеет две ветви, пересекающиеся в *сингулярной точке* D ; ее абсцисса отвечает составу

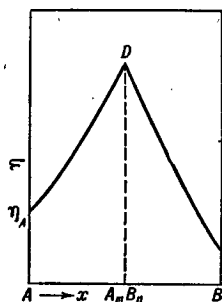


Рис. 3.

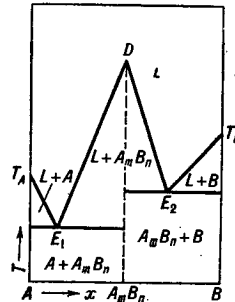


Рис. 4.

химич. соединения A_mB_n . Диаграмма состояния системы А—В, в к-рой из одного расплава L кристаллизуются чистые компоненты А и В и их соединение A_mB_n (рис. 4), состоит из трех кривых T_AE_1 , E_1DE_2 и T_BE_2 , отвечающих соответственно кристаллизации из расплава L трех твердых фаз: компонента А, соединения A_mB_n и компонента В; состав соединения A_mB_n отвечает абсциссе точки D . По химич. диаграмме можно установить характер взаимодействия компонентов, состав и границы существования образуемых ими фаз постоянного и переменного состава, не изолируя этих фаз и не делая их химич. анализа. Это значительно расширяет возможности исследования химич. превращений и объясняет широкое применение Ф.-х. а. во всех областях химии и близких к ней теоретич. и прикладных науках: минералогии, геохимии, петрографии, металлургии, металлографии, галургии, минеральной и органич. технологии.

Идея, лежащая в основе Ф.-х. а., была высказана в 1752 Ломоносовым в гл. 9 его «Введения в истинную физическую химию» (М. В. Ломоносов, Полное собрание сочинений, т. 2, М.—Л., 1951, стр. 572—575). Однако эта работа была опубликована только в 1904, и Ф.-х. а. возник, независимо от нее, только во второй половине 19 в. благодаря работам Д. К. Чернова, Г. К. Сорби, Дж. В. Гиббса, Д. И. Менделеева, В. Ф. Алексеева, Д. П. Коновалова. На почве потребностей техники на рубеже 19 и 20 вв. началось бурное развитие Ф.-х. а., связанное с именами А. Ле Шателье, Ф. Осмонда, У. Роберта Остена, Г. Б. Розебома, Г. Таммана и особенно Н. С. Курнакова, к-рому принадлежат основополагающие теоретич. и экспериментальные работы в этой области, а также сам термин «физико-химический анализ». В СССР работу Н. С. Курнакова продолжает и развивает созданная им большая научная школа.

Лит.: «Известия Сектора физико-химического анализа» (Ин-т общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова), т. 1—29, М., 1919—1956 (т. 1—7 вышли под назв. «Известия Ин-та физико-хим. анализа»; Курнаков Н. С., Введение в физико-химический анализ, 4 изд., М.—Л., 1940; его же, Избр. труды, т. 1—3, М., 1960—63; Носов В. Я., Погондин С. А., Основные начала физико-химического анализа, М.—Л., 1947; Носов В. Я., Краткое введение в физико-химический анализ, М., 1959; Терминология физико-химического анализа, ч. 1, М., 1951 (АН СССР. Ком. техн. терминов).

логии. Сб. рекомендуемых терминов, вып. 6); см. также лит. при ст. *Дальтониды и бертоллиды, Двойные системы, Жидкие системы, Многокомпонентные системы, Растворы, Сплавы, Тетреры растворы, Термический анализ, Тройные системы.* С. А. Погорин.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ — наука, объясняющая химич. явления и устанавливающая их закономерности на основе общих принципов физики. Первый курс лекций по Ф. х. был прочитан в 1752—54 М. В. Ломоносовым. Выделение Ф. х. в самостоятельную отрасль науки произошло значительно позже и закончилось лишь в конце 19 в. Этому способствовал общий рост разнообразных химич. производств и создание химич. пром-сти, выдвинувшей множество проблем, для успешного разрешения к-рых было недостаточно эмпирич. правил и знания качественных соотношений. Становление Ф. х. как науки в значительной степени обязано работам Я. Г. Вант-Гоффа, Дж. Гиббса, В. Оствальда, С. Аррениуса, В. Нернста, Д. И. Менделеева и др.

Историю развития Ф. х. можно разделить на два этапа. Для первого этапа характерно стремление ограничиться изучением макроскопических, т. е. непосредственно наблюдаемых, характеристик систем и процессов. Отсутствие прямых методов исследования атомов, молекул и ионов, недостаточность знаний атомно-молекулярного внутреннего строения веществ обусловили такой подход к химич. явлениям. Этот этап развития Ф. х. был по преимуществу термодинамическим. Термодинамика химическая, рассматривая химич. реакции на основе взаимопревращения тепла и работы, отвлекается от механизма реакций, ограничиваясь учетом изменений энергии и энтропии, сопровождающих реакции. При всей неполноте такого подхода к химич. процессам он оказался весьма плодотворным, т. к. достаточен для нахождения возможного направления протекания химич. реакций и определения состава систем в состоянии равновесия. Обобщение обширного материала, относящегося к растворимости, темп-рам замерзания и кипения р-ров, давлению паров и составу равновесных фаз, оказалось важным для таких технич. проблем, как перегонка и ректификация, разработка соляных отложений, осуществление обратимых реакций в химич. пром-сти и металлургии. Изучение зависимостей скорости химич. реакции от концентрации реагирующих веществ и темп-ры заложило основы химической кинетики. Химич. эффекты, происходящие при прохождении электрич. тока через р-ры солей, кислот и оснований, привели к открытию явления электролитич. диссоциации и легли в основу электрохимии. Электродвижущие силы гальванич. элементов были включены в общую систему химич. термодинамики. Установление возможности ускорить достижение состояния химич. равновесия с помощью катализаторов легло в основу учения о катализе. В самостоятельную отрасль Ф. х. — коллоидную химию — выделилось исследование дисперсных состояний веществ.

Крупнейшие открытия естествознания в конце 19 и нач. 20 вв. — открытие рентгеновых лучей, электрона, явлений радиоактивности, развитие спектроскопии — создали предпосылки для развития нового этапа Ф. х. Когда были установлены законы, управляющие движением электронов в атомах и молекулах, — законы *квантовой механики*, появилась принципиально новая возможность теоретич. трактовки химич. сил; это привело к возникновению *квантовой химии*. Для Ф. х. в настоящее время характерно наряду с квантово-химич. подходом широкое применение разнообразных физич. методов экспериментального исследования. Главнейшей чертой современной Ф. х. является стремление выяснить детальный молекулярный механизм химич. явлений. Значение Ф. х. как науки непрерывно возрастает, т. к. она дает

теоретич. основы для исследований как в областях неорганич., аналитич. и органич. химии, так и в разработке важнейших химико-технологич. процессов. Ф. х. объединяет ряд самостоятельных дисциплин, каждая из к-рых развивается чрезвычайно интенсивно.

В *термодинамике химической* широко применяются принципы статистич. механики, позволяющие вычислять термодинамич. функции на основе свойств молекул, известных из спектроскопич. и др. данных. Проводятся исследования равновесий при высоких и сверхвысоких давлениях. Созданы совершенные методы экспериментального определения теплот химич. превращений и теплоемкостей. Все эти результаты широко используются при решении разнообразных технологич. проблем. В области *физико-химического анализа* расширились методы исследований фазовых равновесий и изучены системы, важные для химич. пром-сти и металлургии. В *кинетике химической* развита теория цепных реакций, явлений воспламенения, взрыва и детонации. Создание кинетики элементарных процессов, знание поведения простейших реакционноспособных химич. частиц, таких, как радикалы и свободные атомы, во всех стадиях реакции позволяют познать истинный механизм сложных химич. превращений. Это в ряде случаев создает перспективы для нахождения новых химико-технологич. процессов, путей управления существующими технологич. процессами и их усовершенствования. Выяснение кинетики промышленных реакций позволяет осуществлять математич. моделирование процессов, происходящих в химич. аппаратуре, и с помощью электронной вычислительной техники решать задачи оптимизации и автоматизации процессов.

Исследования в области *электрохимии* создали базу для пром-сти электрохимич. источников тока — гальванич. элементов и аккумуляторов, и для применения электрохимич. методов в химич. пром-сти, напр. для получения хлора, алюминия, меди и т. д. В области *катализа* проведены многочисленные работы по теории каталитич. процессов. Изучена связь каталитич. активности с химич. свойствами, строением и состоянием поверхности катализаторов. Изучен экспериментально механизм ряда важнейших каталитич. реакций, таких, как окисление сернистого газа, синтез аммиака, окисление аммиака, окисление органич. соединений, процессы полимеризации. Фотохимич. исследования (см. *Фотохимия*) связаны с химией фотографич. процессов, проблемой фотосинтеза в растениях, явлениями люминесценции. Кристаллохимия, изучающая детальное строение кристаллов, в частности структуру сложных химич. веществ, позволяет выяснить условия образования и роста кристаллов. Это тесно связано с важной технич. проблемой выращивания монокристаллов, в частности полупроводников. Работы по использованию атомной энергии дали толчок для быстрого развития ряда разделов Ф. х., а также появления нового направления — *радиационной химии*, изучающей реакции под действием ионизирующих излучений.

Наряду с «классическими» методами физико-химич. эксперимента, к-рые подверглись существенному усовершенствованию, в особенности за счет применения электроники, повседневыми методами эксперимента стали масс-спектрометрия, спектроскопия во всех областях оптич. спектра, рентгеноструктурный анализ, применение изотопов. Широкое приращение в физико-химич. исследованиях находят магнитные методы, в т. ч. *ядерный магнитный резонанс* и *электронный парамагнитный резонанс*. Интересные возможности открывает использование *Мессбауэра эффекта*. Развитие новых методов эксперимента позволяет подойти к решению фундаментально важных проблем Ф. х., приобретающих в последние десятилетия все большее

значение в технике, таких, как предсказание каталитич. действий, синтез соединений с заданными свойствами, прямое превращение химич. энергии топлива в электрич. энергию.

Лит.: Раковский А. В., Введение в физическую химию, М., 1938; его же, Курс физической химии, М., 1939; Бродский А. И., Физическая химия, т. 1—2, 6 изд., М.—Л., 1948; Киреев В. А., Курс физической химии, М., 1955; Герасимов Н. И. [и др.], Курс физической химии, т. 1, М., 1964; Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А., Физическая химия, М., 1964; Мелвин-Хьюз Э. А., Физическая химия, пер. с англ., кн. 1—2, М., 1962.

ФИКСАНАЛЫ — см. Стандартные титрованные растворы.

ФИКСИРОВАНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОЕ — закрепление фотографии. изображением удалением из фотографии. слоя той части галогенида серебра, к-рая осталась непроявленной после окончания проявления фотографического. Ф. ф. производят обработкой проявленного слоя р-ром соединения, образующего с галогенидом серебра растворимую в воде комплексную соль. К таким соединениям относятся тиосульфаты, роданиды и дианиды калия, натрия или аммония (напр., $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NH_4SCN , KCN), аммиак, тиомочевина и др. В повседневной практике для фиксирования применяют тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

В зависимости от концентрации тиосульфата в фиксирующем р-ре образуются комплексные соли различного состава; при достаточной концентрации тиосульфата образуется хорошо растворимая соль $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$. При недостатке тиосульфата в р-ре образуется малорастворимая соль $\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$, к-рая плохо удаляется при промывке слоя после фиксирования и может служить причиной порчи изображения при длительном его хранении.

В практике Ф. ф. иногда применяют простые фиксажи (20—30%-ные р-ры $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ без добавок других веществ), к-рые имеют слабощелочную реакцию (рН 9). Если в фиксаж занесено нек-рое количество проявителя (что почти неизбежно при массовой работе), происходит восстановление серебра и осаждение его в слое в высокодисперсном состоянии (в виде дихроической вуали). Поэтому при пользовании простыми фиксажами необходима кислотная промывка слоя после проявления перед фиксированием.

Значительно более надежны кислые фиксирующие растворы, в к-рых рН р-ра $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ снижена добавлением к-ты. Значительное снижение рН недопустимо, т. к. тиосульфат при этом разлагается с выделением серы.

Для подкисления фиксирующих р-ров применяют обычно слабые органич. к-ты (уксусная, лимонная и т. п.). Иногда к р-ру прибавляют также сульфит натрия, к-рый играет роль буфера. Буферное действие сульфита натрия довольно значительно, поэтому при его наличии в р-ре можно пользоваться для подкисления и сильными к-тами. Иногда вместо сульфита натрия и к-ты применяют NaHSO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, смесь Na_2SO_3 — NaHSO_3 (создает в р-ре рН 5 и высокую кислотно-основную буферную емкость фиксирующего р-ра) и буферную смесь CH_3COONa — CH_3COOH .

Для защиты эмульсионного слоя от излишнего размягчения и механич. повреждений применяют (особенно в теплую погоду) дубящие фиксажи, для чего в фиксаж добавляют хромовые или алюминиевые квасцы. Для быстрого фиксирования в фиксаж добавляют NH_4Cl .

Основным компонентом, входящим в состав фиксирующих р-ров, является $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В состав простых р-ров входит от 200 (позитивные) до 300 г/л тиосульфата натрия. В состав кислых фиксирующих р-ров входят: тиосульфат натрия (240—250 г/л), сульфит натрия (10—40 г/л) или метабисульфит калия (10—15 г/л).

В состав кислых дубящих фиксирующих р-ров входят: 240 г/л тиосульфата натрия, 15—18 г/л сульфита натрия и уксусная (47—48 г/л) или кристаллич. борная (7,5 г/л), или 5%-ная серная к-ты (40 мл/л), или квасцы: хромо-калиевые (32 г/л) или алюмо-калиевые (15 г/л).

Лит.: Катушев Я. М., Шеберстов В. И., Основы теории фотографических процессов, 2 изд., М., 1954; Киреев Н. И., Основы процессов обработки светочувствительных материалов, М., 1954; Влюмберг И. В., Технология обработки кинофотоматериалов, М., 1958; Ляликов К. С., Теория фотографических процессов, М., 1960; Миз К., Теория фотографического процесса, пер. с англ., М.—Л., 1949; Нелли К. В., Фотография, ее материалы и процессы, пер. с англ., М., 1958.

В. И. Шеберстов.

ФИЛЬТРАЦИЯ — движение через пористую перегородку (среду) жидкости или газа, часто сопровождающееся отложением или осаждением на пористой перегородке взвешенных в них твердых частиц. Ф. — эффективный метод очистки газов (см. Газов очистка) и разделения жидких неоднородных систем, широко применяемый в лабораторных и промышленных условиях (в химической, пищевой, нефтеперерабатывающей, горнорудной и др. областях промышленности). Для Ф., как процесса, проводимого в промышленных и лабораторных условиях, применяется также термин **фильтрация**.

Методом Ф. осуществляют след. основные процессы: а) разделение суспензий — отделение содержащихся в них твердых частиц, задерживаемых на фильтрующей перегородке, через к-рую удаляется подавляющее количество жидкости — **фильтрация**; б) сгущение суспензий — повышение в них концентрации твердой фазы путем удаления через фильтрующую перегородку нек-рой части жидкой фазы; в) осветление жидкостей — очистка от содержащегося в них небольшого количества тонких взвесей; г) **ультрафильтрация** — отделение коллоидных частиц, бактерий или молекул высокополимеров при помощи полупроницаемых мембран с величиной пор от 1 мк до размеров молекул.

Вследствие малого диаметра поровых каналов в фильтрующих перегородках и слое осадка Ф. обычно происходит при режиме ламинарного течения, очень редко — при переходном и турбулентном режимах. Число Рейнольдса при движении жидкости в пористой среде можно определить по ф-ле Павловского:

$$Re = \frac{v d_0}{\nu (0,75e + 0,23)}$$

где v — скорость фильтрации, отнесенная ко всей поверхности, $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{сек}$, или $\text{м}/\text{сек}$; d_0 — эффективный диаметр частиц, м ; ν — кинематич. вязкость фильтра, $\text{м}^2/\text{сек}$; e — порозность.

В этом случае критич. значение числа Рейнольдса; $Re_{кр.} = 7-9$.

Скорость Ф. жидкости через пористую перегородку и отложившийся на ней слой осадка определяют по ф-ле:

$$v = \frac{\Delta p}{\mu (r_{об.} \delta + R_{ф.п.})} = \frac{\Delta p}{R}$$

где Δp — перепад давления в фильтрующей перегородке и слое осадка, $\text{н}/\text{м}^2$; μ — динамич. вязкость фильтра, $\text{н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$; $r_{об.}$ — сопротивление единицы объема пористого осадка, $1/\text{м}$; δ — толщина слоя осадка, м ; $R_{ф.п.}$ — сопротивление фильтрующей перегородки, отнесенное к единице вязкости, $1/\text{м}$; R — общее сопротивление Ф., отнесенное к единице вязкости, складывающееся из сопротивлений осадка и фильтрующей перегородки, $1/\text{м}$.

Величину R иногда удобно выразить след. образом:

$$R = r_{qT} V' + R_{ф.п.}$$

где q_T — масса твердой фазы, отлагающейся на фильтре при получении единицы объема фильтрата, $\text{кг}/\text{м}^3$ жидкой фазы; V' — объем фильтрата, полученного с единицы фильтрующей поверхности, $\text{м}^3/\text{м}^2$; $r_{об.}$ — удельное сопротивление осадка (массовое) при данном перепаде давления, $1/\text{м}^2$.

При непрерывно нарастающей толщине фильтрующего слоя скорость Ф. непрерывно изменяется и ее

среднее значение за период θ выражается:

$$v_{\text{ср.}} = \frac{V'}{\theta} = \frac{\Delta p}{\mu R_{\text{ср.}}}$$

Полное среднее сопротивление фильтра за данный отрезок времени, отнесенное к единице вязкости,

$$R_{\text{ср.}} = \frac{\Delta p}{\mu V} = 0,5 r q_T V' + R_{\text{ф.л.}}$$

Удельное сопротивление сжимаемого осадка зависит от размера пор и изменяется с расстоянием от фильтрующей перегородки. Зависимость среднего уд. сопротивления осадка $r_{\text{ср.}}$ от давления в большинстве случаев выражается эмпирич. ф-лой

$$r_{\text{ср.}} = r' (\Delta p)^s$$

где r' — коэфф. пропорциональности; s — показатель сжимаемости осадка, изменяющийся от 0 до 1.

Для сильно сжимаемых осадков:

$$r_{\text{ср.}} = r'' [1 + \alpha_1 (\Delta p)^s] \text{ или } r_{\text{ср.}} = r''' + \alpha_2 (\Delta p)^s$$

где r'' , α_1 , r''' , α_2 , s — экспериментально определяемые параметры.

Мгновенная скорость Φ :

$$\frac{dV'}{d\theta} = \frac{\Delta p}{\mu (r_{\text{ср.}} q_T V' + R_{\text{ф.л.}})}$$

Время Φ . при режиме постоянного давления:

$$\theta = \frac{\mu q_T r_{\text{ср.}} (V')^2}{2 \Delta p} + \frac{\mu R_{\text{ф.л.}} V'}{\Delta p} = b_1 V' (V' + 2V'_0)$$

где $b_1 = \mu q_T r_{\text{ср.}} / 2 \Delta p$ — константа ур-ния Φ . при режиме постоянного давления, $\text{сек}/\text{м}^3$; $V'_0 = R_{\text{ф.л.}} / q_T r_{\text{ср.}}$ — объем фильтрата, при получении к-рого с единицы поверхности отлагается слой осадка с сопротивлением, равным сопротивлению фильтрующей перегородки, $\text{м}^3/\text{м}^2$.

При постоянной скорости Φ . $\theta = V'/v$.

Вследствие непрерывного увеличения сопротивления фильтра поддержание $v = \text{const}$ сопряжено с непрерывным возрастанием Δp во времени. При этом

$$\lg \Delta p = \frac{\lg [\mu q_T r' (\theta + \theta_0) v^2]}{1 - s}$$

Осветлительная Φ . подчиняется иным закономерностям, чем Φ . с образованием осадка. Известны три характерных случая осветлительной Φ .

1) Промежуточный процесс между Φ . с образованием осадка и Φ . по т. наз. стандартному закону постепенного сужения свободного прохода капилляров фильтрующей перегородки. Для этого случая при $\Delta p = \text{const}$.

$$\theta = (ek_1 V' - 1) / k_1 v_0$$

где k_1 — константа, характеризующая сопротивление потоку при Φ . по промежуточному и стандартному законам, $1/\text{м}$; v_0 — начальная мгновенная скорость Φ ., $\text{м}/\text{сек}$.

Параметры k_1 и v_0 определяют экспериментально, исходя из линейной зависимости:

$$k_1 \theta = \frac{1}{v} - \frac{1}{v_0}$$

2) Стандартный закон Φ . — по мере прохождения жидкости через фильтрующую перегородку диаметр ее капиллярных каналов постепенно сужается вследствие прилипания к их стенкам мельчайших взвесей. В этом случае при $\Delta p = \text{const}$:

$$\theta = \frac{2V'}{v_0 (2 - k_1 V')}$$

Для экспериментального определения параметров k_1 и v_0 пользуются след. линейной зависимостью:

$$\frac{\theta}{V'} = \frac{1}{v_0} + \frac{k_1}{2} \theta$$

Этот закон применим в большинстве случаев, когда процесс не протекает по закону Φ . с образованием осадка.

3) Закон Φ . с уменьшением числа открытых пор фильтрующей перегородки (или с полной закупоркой пор) предполагает, что при попадании частицы в какую-либо из пор, последняя полностью закупоривается, так что число открытых пор по ходу процесса Φ . непрерывно уменьшается. В рассматриваемом случае при $\Delta p = \text{const}$:

$$\theta = \frac{1}{k_2} \ln \frac{v_0}{v_0 - k_2 V'}$$

где $k_2 = k_1 v_0$ — константа, характеризующая сопротивление фильтра по закону уменьшающегося числа открытых пор, $1/\text{сек}$.

Параметры k_2 и v_0 определяют на основании ур-ния для мгновенной скорости Φ . при $\Delta p = \text{const}$:

$$\lg v = \lg v_0 - k_2 \theta \lg e$$

Технологич. расчет фильтров производят на основании ур-ний процесса Φ ., параметры к-рых определяют экспериментально или эмпирич. методами. При расчете фильтров периодич. действия находят оптимальную длительность рабочего цикла, при к-рой достигается наибольшая производительность. Наличие экстремума объясняется тем, что время θ_v выгрузки осадка и очистки фильтрующей поверхности не зависит от общей продолжительности рабочего цикла. Оптимальная продолжительность рабочего цикла при $\Delta p = \text{const}$:

$$\theta_{\text{оп.}} = 2 (\theta_v + V'_0 \sqrt{\theta_v b_1})$$

Толщина получаемого при этом осадка:

$$\delta_{\text{оп.}} = \sqrt{\beta^2 + \frac{\theta_{\text{оп.}}}{\alpha_1}} - \beta_1$$

где $\alpha_1 = b_1 u^2$; $\beta_1 = u V'_0$; $\theta_{\text{оп.}} = \theta_{\text{оп.}} - \theta_v$ — оптимальное время Φ ., сек ; u — отношение объема отфильтрованного осадка к объему полученного фильтрата.

Необходимая поверхность Φ . в м^2 при оптимальной продолжительности рабочего цикла:

$$S_{\text{оп.}} = \frac{\alpha \theta_{\text{оп.}}}{V \beta^2 + \theta_{\text{оп.}} - \beta}$$

где

$$\alpha = Q \sqrt{b_1}; \quad \beta = V'_0 \sqrt{b_1};$$

Q — требуемая производительность по фильтрату, $\text{м}^3/\text{сек}$. Средняя скорость Φ . за время рабочего цикла $v_{\text{ср.}} = \delta / \theta_{\text{ср.}}$.

Оптимальное время Φ . в сек при необходимости последующей промывки осадка:

$$\theta_{\text{оп.}} = \frac{b_1 \sqrt{V'_0}}{b_1 + N_{\text{п}} u^2} (V \theta_v + 2V'_0 \sqrt{N_{\text{п}} u^2 + b_1})$$

где θ_v — время выполнения вспомогательных операций, включая промывку осадка, сек ; $N_{\text{п}} = L q_{\text{ср.}} q_T \mu_{\text{ср.}} / \Delta p_{\text{п}} u$ — постоянная в ур-нии для заданных условий проведения промывки, $\text{сек}/\text{м}^2$; L — необходимый объем промывной жидкости на единицу массы влажного осадка, $\text{м}^3/\text{кг}$; Q_0 — плотность влажного осадка, $\text{н}/\text{м}^3$; $\mu_{\text{ср.}}$ — средняя динамич. вязкость промывного фильтрата, $\text{н.сек}/\text{м}^2$ (н — ньютон); $\Delta p_{\text{п}}$ — перепад давления при промывке осадка, $\text{н}/\text{м}^2$.

Время промывки осадка, полученного при оптимальном времени Φ ..

$$\theta_n = \frac{N_{\text{п}} u^2}{b_1} [\theta + (V'_0)^2 b_1 - V'_0 \sqrt{(V'_0 b_1)^2 + b_1 \theta}]$$

Оптимальная продолжительность рабочего цикла при необходимости промывки отфильтрованного осадка

$$\theta_{\text{оп.}} = \theta_{\text{оп.}} + \theta_n + \theta'_v$$

Известны также графич. методы определения продолжительности рабочего цикла фильтров периодич. действия. По опытным данным строят (рис. 1) кривую $V = f(\theta)$. Участок OB — период Φ . при постоянной

скорости; участок вправо от точки B — период Φ при постоянном давлении. На оси абсцисс влево от начала координат откладывают отрезок, соответствующий в принятом масштабе времени выполнения вспомогательных операций. Из полученной точки A проводят касательную к кривой $V=f(\theta)$. Опустив из точки касания C перпендикуляр на ось абсцисс, находят точку D , положение которой определяет искомое время. Этот способ применим для расчета фильтров без промывки и с промывкой отфильтрованного осадка, если принять ее длительность независимой от толщины δ .

Расчет барабанных фильтров с наружной фильтрующей поверхностью производится на основе уравнений Ф. или при эмпирич. ф-лам. В последнем случае производительность промышленного барабанного фильтра по сухому осадку, в кг/сек:

$$Q_1 = \frac{m_T \Phi S_n K_{заб.}}{3600 S_d}$$

где m_T — масса твердой фазы, отложившейся на лабораторной фильтровальной воронке при получении осадка желаемой толщины, кг; θ — время образования осадка, сек; S_n — поверхность фильтровальной воронки, м²; ϕ — угол сектора зоны Ф. на промышленном барабанном фильтре, град; S_d — полная поверхность промышленного барабанного фильтра, м²; $K_{заб.} = 0,6-0,8$ — коэф., учитывающий снижение производительности в результате постепенной забивки фильтрующей перегородки. В большинстве случаев $K_{заб.} = 0,8$. Время одного оборота барабана промышленного фильтра, или полная длительность рабочего цикла

$$Q_{ц} = \theta \cdot 360 / \phi.$$

Типы промышленных фильтров

Фильтры подразделяются на аппараты периодического и непрерывного действия, а также по признаку направлений движения фильтрата и действия силы тяжести. Эти направления могут совпадать, быть противоположными или взаимно-перпендикулярными.

Фильтры непрерывного действия. Барабанные вакуум-фильтры с наружной филь-

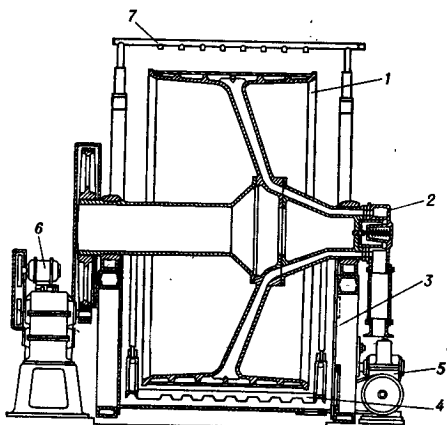


Рис. 2. Барабанный вакуум-фильтр: 1 — горизонтальный барабан; 2 — распределительная головка; 3 — корыто фильтра; 4 — качающаяся мешалка; 5 — привод мешалки; 6 — привод барабана; 7 — промывное устройство.

трующей поверхностью. Из фильтров этого типа наибольшее распространение получили барабанные ячейковые вакуум-фильтры (рис. 2). Последние состоят из горизонтального барабана, раз-

деленного на отдельные ячейки. Фильтрующая перегородка (ткань, сетка, керамич. плитки и др.) расположена по внешней цилиндрич. поверхности, образованной перфорированными ситами, решетками или проволочными ковриками. Барабан частично погружен в корыто, заполняемое суспензией. В нижней части корыта располагается качающаяся или вращающаяся мешалка для поддержания частиц твердого вещества во взвешенном состоянии. Фильтрат от каждой ячейки отводится по каналу, выходящему на торцевую поверхность полой цапфы барабана. При вращении барабана ячейки сообщаются с камерами неподвижной распределительной головки и проходят последовательно зоны фильтрации, предварительной просушки, промывки, удаления осадка и регенерации фильтрующего основания. В зависимости от свойств осадка удаление его с фильтрующей поверхности может осуществляться ножом, резиновыми валиками или шнурами. В ряде случаев при обработке суспензий, образующих осадки толщиной от 1 до 3 мм, для лучшей регенерации фильтрующей перегородки применяют фильтры со сходящим полотном (рис. 3). На этом фильтре при огибании тканью или сеткой

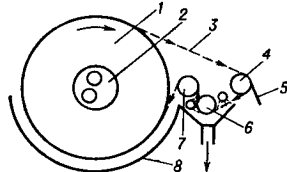


Рис. 3. Барабанный вакуум-фильтр со сходящим полотном: 1 — барабан; 2 — распределительная головка; 3 — фильтрующее полотно; 4 — разгрузочный ролик; 5 — нож; 6 — промывочный ролик; 7 — натяжной ролик; 8 — корыто фильтра.

разгрузочного ролика происходит отделение осадка от поверхности фильтрующей ленты.

Для разделения суспензий, содержащих тонкодисперсные и липкие осадки, способные быстро забивать поры фильтрующей перегородки, применяют барабанные вакуум-фильтры с предварительно нанесенным слоем вспомогательного фильтрующего вещества (диатомиты, перлиты, древесная мука, активный уголь и др.). Образующийся при Ф. через намынный слой осадок постепенно срезается ножом вместе с нек-рым количеством вспомогательного вещества. Длительность непрерывной работы аппарата без возобновления вспомогательного слоя достигает 48 час.

Барабанный вакуум-фильтр с внутренней фильтрующей поверхностью (рис. 4).

Назначение фильтра — разделение суспензий с твердыми частицами средней крупности, скорость осаждения к-рых не менее 6 м/сек; применяется гл. обр. в горнорудной, угольной и металлургич.

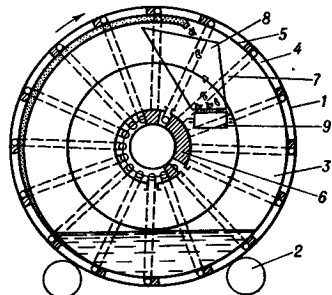


Рис. 4. Барабанный вакуум-фильтр с внутренней фильтрующей поверхностью: 1 — горизонтальный барабан; 2 — вращающиеся ролики; 3 — кольцевой борт; 4 — ячейка фильтра; 5 — фильтрующая перегородка; 6 — распределительная головка; 7 — соединительные трубы; 8 — бункер; 9 — ленточный транспортер.

пром-сти, где не требуется эффективная промывка и высокая степень обезвоживания осадка. Фильтр состоит из горизонтального вращающегося барабана, установленного на вращающихся роликах. Барабан с одной стороны закрыт глухой плоской стенкой, а с другой — стенкой с большим центральным отверстием, образующей кольцевой борт. Фильт-

рующая поверхность расположена на внутренней стороне барабана, разделенного на отдельные ячейки, соединенные с распределительной головкой. Суспензия заливается внутрь барабана до уровня кольцевого борта. Осадок отделяется от ткани отдувкой сжатым воздухом и выводится наружу через бункер ленточным транспортером или шнеком.

Дисковые вакуум-фильтры (рис. 5) предназначены для разделения суспензий с относи-

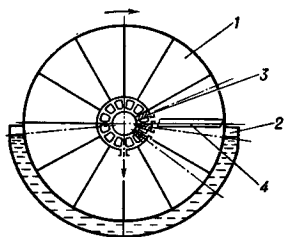


Рис. 5. Дисковый вакуум-фильтр: 1 — сектор фильтрующего диска; 2 — корыто фильтра; 3 — распределительная головка; 4 — нож.

тельно однородными и медленно осаждающимися частицами твердой фазы. Эти фильтры обладают развитой фильтрующей поверхностью и состоят из горизонтально расположенного полого секционного вала, на котором укреплены диски, частично погруженные в корыто с разделяемой суспензией. Каждый диск состоит из обтянутых фильтровальной тканью полых секторов, имеющих с обеих сторон перфорированную или рифленую поверхность. Полость каждого сектора диска сообщается со своим отводящим каналом, выведенным к распределительной головке. Для предотвращения осаждения твердых частиц суспензии в корыте устанавливаются мешалки или производится барботаж подачи сжатого воздуха.

Тарельчатые вакуум-фильтры (рис. 6) предназначены для отделения, обезвоживания

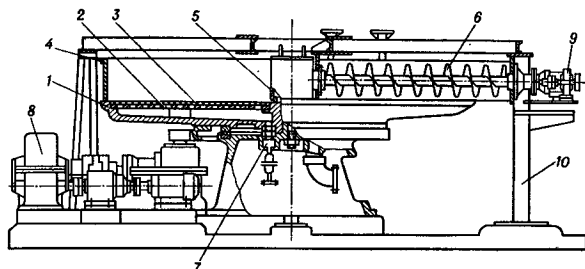


Рис. 6. Тарельчатый вакуум-фильтр: 1 — горизонтальная тарелка фильтра; 2 — дренажное основание; 3 — фильтрующая перегородка; 4 — неподвижный наружный борт фильтра; 5 — внутренний борт тарелки; 6 — шнек; 7 — распределительная головка; 8 — привод фильтра; 9 — привод шнека; 10 — опорная рама.

и промывки тяжелых крупнозернистых осадков толщиной не менее 12 мм. Фильтр состоит из горизонтальной, разделенной на отдельные ячейки вращающейся тарелки, на верхней плоскости которой уложены опорные дренажные решетки. Фильтрующим основанием служит ткань, сетка или шеловые сита. Фильтрующая поверхность ограничена наружным и внутренним бортом. Каждая ячейка тарелки соединена отводящими трубками с распределительной головкой. Фильтр снабжен устройствами для подачи суспензии, распределения промывной жидкости, удаления осадка.

Карусельные вакуум-фильтры (рис. 7) применяют при обработке суспензий, образующих осадки, не подверженные сильному растрескиванию и требующие тщательной промывки. Фильтр состоит из отдельных ковшей, расположенных по кругу и установленных на подвижной раме. Каждый ковш имеет дренажную поверхность и соединен гибким шлангом с распределительной головкой. Аппарат допускает эффективную многоступенчатую промывку.

При разгрузке ковш опрокидывается с помощью специальных направляющих. Окончательная очистка фильтрующей поверхности производится омытием

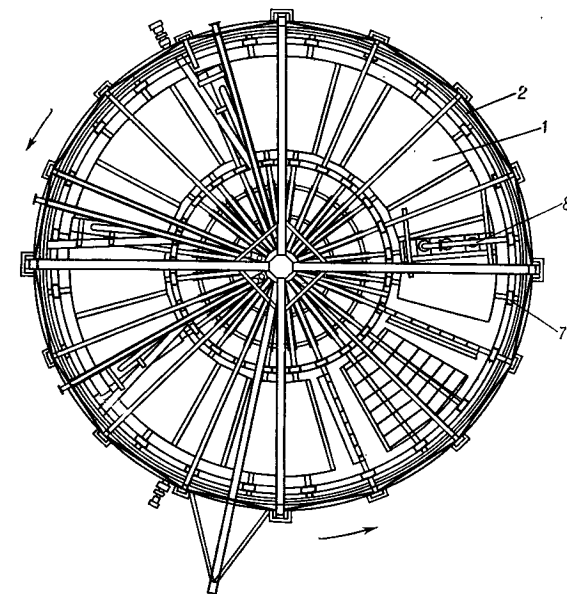
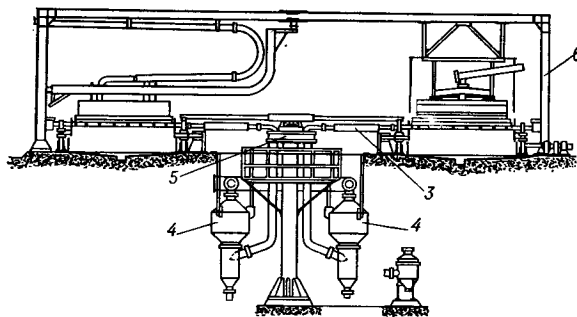


Рис. 7. Карусельный вакуум-фильтр: 1 — ковш; 2 — подвижная рама; 3 — соединительные планки; 4 — сборники фильтратов; 5 — распределительная головка; 6 — неподвижная рама; 7 — ролики; 8 — лоток для подачи суспензии.

ее направленными струями воды. Рабочая поверхность карусельных вакуум-фильтров может достигать 50 м² и более.

Ленточные вакуум-фильтры (рис. 8) предназначены для разделения суспензий с неоднород-

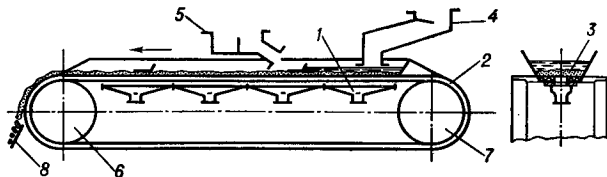


Рис. 8. Ленточный вакуум-фильтр: 1 — стол с вакуум-камерами; 2 — резиновая лента; 3 — фильтрующая перегородка; 4 — лоток для подачи суспензии; 5 — лоток для промывной жидкости; 6 — приводной барабан; 7 — натяжной барабан; 8 — нож.

ным по крупности, тяжелым и требующим тщательной промывки осадком. Они состоят из стола, в который вмонтированы вакуум-камеры, соединяющиеся с ресиверами для основного и промывных фильтратов. По поверхности стола скользит натянутая на двух бара-

банах рифленая резиновая лента с продолговатыми вырезами посредине, сообщающимися с отверстиями вакуум-камер. Поверх ленты проходит фильтровальная ткань в виде бесконечного полотна. Удаление осадка с фильтра осуществляется с помощью ножа; в случае липких и мажущихся осадков устанавливают специальный барабан с отдувкой.

Фильтры периодического действия. Листовые фильтры применяют гл. обр. для осветления, содержащих не более 5% (по объему) твердой фазы. На таких фильтрах можно производить просушку и промывку осадка. Листовые фильтры мало пригодны для разделения суспензий с быстроосаждающейся твердой фазой, а также суспензий, осадки к-рых при просушке растрескиваются. Листовые фильтры (рис. 9) подразделяют на горизонтальные и вертикальные, а также на работающие под избыточным давлением, под вакуумом и под напором столба фильтруемой жидкости.

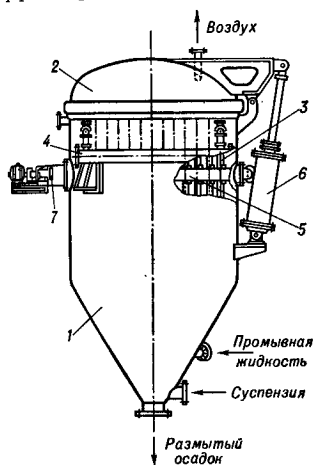


Рис. 9. Листовой вертикальный фильтр: 1 — корпус фильтра; 2 — откидная крышка; 3 — фильтрующие элементы; 4 — отводящий коллектор для фильтрата; 5 — труба с соплами для смывной жидкости; 6 — приспособление для подъема крышки; 7 — привод для смывной трубы.

тые фильтровальной тканью или сеткой. Фильтрующие элементы соединены с коллектором для отвода фильтрата. Суспензия подается в корпус фильтра. Слой осадка оптимальной толщины может быть промыт после удаления из корпуса остатка суспензии и подачи в корпус промывной жидкости. На листовых фильтрах, работающих под давлением, отфильтрованный осадок просушивают подачей в корпус сжатого воздуха, а затем выгружают. В зависимости от требований технологич. процесса выгрузка осадка может быть мокрой (струями воды) или сухой. При сухой выгрузке осадок сбрасывается с листов при помощи вибрационного устройства или отдувкой сжатым воздухом.

Фильтр-прессы предназначены для разделения труднофильтруемых суспензий, содержащих тонкодисперсные, а в ряде случаев и коллоидные частицы. Вследствие большой трудоемкости их применяют лишь в случаях, когда они не могут быть заменены механизированными фильтрами. Фильтр-прессы подразделяются на рамные и камерные.

Рамный фильтр-пресс (рис. 10) состоит из набора чередующихся плит и рам, образующих в собранном аппарате пространство для приема суспензии. Плиты с рифлеными или образованными перфорированными ситами боковыми поверхностями служат дренажным основанием и опорой для фильтрующей перегородки. Рамы и плиты прижимаются ручным, гидравлич. или электромеханич. зажимом, причем фильтрующая перегородка служит одновременно уплотнением.

Камерный фильтр-пресс отличается от рамного меньшим объемом пространства для образования осадка и рассчитан на более высокие давления.

Он состоит из плит, дренажная поверхность к-рых несколько углублена. При сборке между плитами образуются камеры для приема суспензии. На прива-

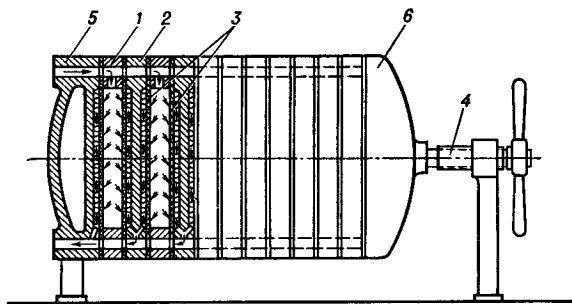


Рис. 10. Фильтр-пресс рамный: 1 — рама; 2 — плита; 3 — фильтрующая перегородка; 4 — зажимное устройство; 5 — упорная плита; 6 — нажимная плита.

лочных поверхностях плит лежат два слоя фильтрующей ткани, к-рая одновременно служит уплотняющим материалом. В плитах имеются отверстия для подачи разделяемой суспензии. Фильтрат отводится из фильтр-пресса по специальному каналу. Осадок в камерах может быть промыт и обезвожен при помощи сжатого воздуха. Промывная жидкость и сжатый воздух подаются по тем же каналам, что и разделяемая суспензия.

Автоматический камерный фильтр-пресс (рис. 11) применяют для разделения тонкодисперсных суспензий при темп-ре до 60°.

Фильтр-пресс состоит из горизонтально расположенных фильтрующих плит. Верхняя и нижняя плиты связаны между собой вертикальными стержнями. Между плитами при помощи системы направляющих роликов в виде бесконечной ленты протянута фильтровальная ткань. При сжатии плит между ними образуются камеры для подачи суспензии. Зажим плит и их перемещение осуществляются при помощи электромеханич. устройства. В верхней части устройства для промывки ткани.

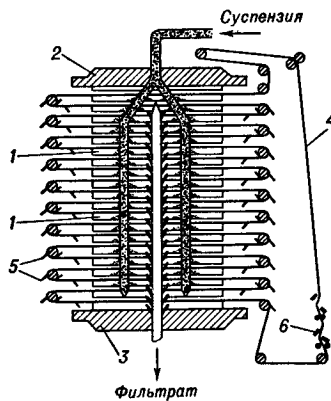


Рис. 11. Фильтр-пресс автоматический, камерный: 1 — фильтрующие рамы; 2 — упорная плита; 3 — нажимная плита; 4 — фильтрующая лента; 5 — иголки; 6 — устройство для промывки ткани.

каждой плиты установлено щелевое сито, к-рое служит дренажным основанием. При периодич. перемещениях фильтрующей ленты отфильтрованный осадок снимается с помощью ножей, установленных около роликов. Окончательная очистка и промывка ткани производится во время протягивания ее через специальное промывное устройство. Фильтры такого типа применяют на углеобогачительных фабриках, в произ-ве синтетич. каучука, в анилино-красочной, керамич. и др. отраслях пром-сти. Работа фильтра полностью автоматизирована.

Патронные фильтры применяют для осветлительной фильтрации. Они обычно работают под давлением и в ряде случаев с предварительно нанесенным слоем вспомогательных фильтрующих веществ. Патронный фильтр (рис. 12) состоит из цилиндрич. корпуса с крышкой и дном. Между корпу-

сом и крышкой находится решетка, на к-рой закреплены фильтрующие патроны. Поверхность патронов перфорирована и обтянута фильтрующим материалом. Патроны м. б. изготовлены также из пористой керамики или металлокерамики, образованы проволоочной спиралью или собраны из тонких круглых колец, сжатых в осевом направлении. Удаление осадка с фильтрующей поверхности может быть произведено отдувкой сжатым воздухом, пневмогидравлич. ударом или с помощью вибрационных устройств.

Емкостные фильтры с ложным фильтрующим дном (рис. 13) применяют для обработки небольших количеств суспензий. Емкостные фильтры могут работать под вакуумом (нутч-фильтры) или давлением гидростатич. столба фильтруемой жидкости (гравитационные фильтры). Корпус емкостного фильтра м. б. открытым или закрытым. Фильтрующая перегородка укладывается на ложное дно. В верхнюю часть сосуда подается подлежащая разделению суспензия. Фильтрат отводится из нижней части аппарата. В аппаратах с механизированной выгрузкой осадок удаляется посредством откидного дна, а в фильтрах с открытым корпусом — опрокидыванием его специальным механизмом.

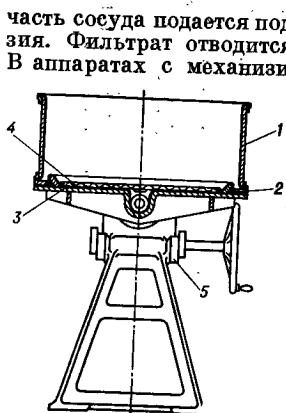


Рис. 13. Емкостной фильтр с ложным фильтрующим дном: 1 — корпус; 2 — ложное дно; 3 — дно фильтра; 4 — фильтрующая перегородка; 5 — опрокидывающее устройство.

равного действия. Они могут работать под вакуумом или под давлением. Наибольшее распространение получили дисковые фильтры-сгустители, обладающие развитой фильтрующей поверхностью, и патронные фильтры-сгустители.

Дисковый фильтр-сгуститель (рис. 14) непрерывного действия по конструкции аналогичен дисковому вакуум-фильтру (рис. 5), но фильтрующие диски описываемого фильтра целиком погружены в сгущенную суспензию. Очистка фильтрующей поверхности производится в нижней части аппарата.

Патронные фильтры-сгустители по конструкции аналогичны патронному фильтру (рис. 12), но, в отличие от него, снабжены распределительной головкой, мешалкой

в нижней части резервуара и отверстием для выпуска сгущенной суспензии. Сброс накопившегося на поверхности патронов осадка производится обратным потоком фильтрата по секционному в конце каждого рабочего цикла.

Ультрафильтры — приборы, применяемые для ультрафильтрации коллоидных р-ров под вакуумом или чаще под избыточным давлением. В качестве фильтрующих перегородок обычно служат полупроницаемые мембраны из органич. полимеров (нитроцеллюлозы, желатин, полистирола и др.), к-рые для придания большей прочности наносят на твердую пористую поверхность.

Ультрамембранами с различной величиной пор пользуются для получения различных фракций коллоидных р-ров.

На рис. 15 приведена фильтровальная воронка одного из приборов для ультрафильтрации под давлением; она состоит из стального цилиндрич. корпуса с круглым отверстием в дне, в к-рое вставлена воронка. На воронку накладываются перфорированная решетка, дренажная сетка и мембрана ультрафильтра, прижимаемая кольцом конусообразной формы, в к-рое после сборки воронки заливают фильтруемый р-р. Сверху помещается крышка с центральный отверстием для присоединения к линии сжатого воздуха. Крышка прижимается кольцом и откидными болтами, закрепляемыми на корпусе.

К ультрафильтрам относят также применяемые в промышленных условиях для тонкой очистки жидкостей (масел, жидкого топлива) фильтры со шелевыми патронами, к-рые могут задерживать частицы величиной до $1/30$ мк. Такой патрон состоит из надежного на перфорированную или ребристую трубку тонкого листового материала, напр. пергамента, бумаги и др., прижатого при помощи стяжек. Собранный патрон помещают в сосуд, куда подается очищаемая жидкость. Фильтрат проходит через тонкие щели между плоскостями колец и выводится по трубке из внутренности патрона наружу. Ф. может осуществляться под вакуумом или под избыточным давлением. Тонкость очистки зависит от выбранного материала колец и степени их сжатия, к-рое определяет необходимую для данной жидкости величину давления Ф. Очистка фильтрующих элементов может производиться их продувкой или промывкой в направлении, обратном движению фильтрата.

Лит.: Касаткин А. Г., Основные процессы и аппараты химической технологии, 7 изд., М., 1961; Плановский А. Н., Николаев П. И., Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии, М., 1960; Шпанов Н. В., Фильтры непрерывного действия, М., 1949; Жужиков В. А., Фильтрование, М., 1961; Фильтростроение в СССР, М., 1963; Фильтростроение за рубежом, М., 1963; Шпанов Н. В., Хим. наука и пром-сть, 1958, 3, № 6; его же, Ж. Вещ.

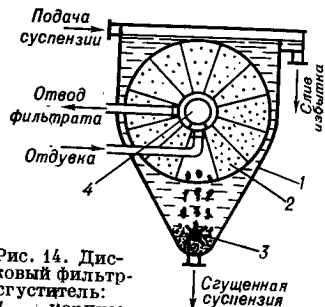


Рис. 14. Дисковый фильтр-сгуститель: 1 — корпус; 2 — фильтрующие диски; 3 — перекидывающее устройство; 4 — распределительная головка.

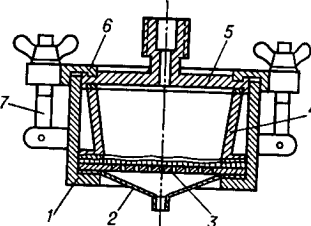
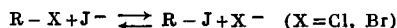


Рис. 15. Ультрафильтр: 1 — корпус; 2 — воронка; 3 — перфорированная решетка; 4 — прижимное кольцо коническое; 5 — крышка; 6 — прижимное кольцо; 7 — откидные болты.

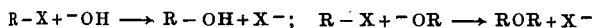
хим. о-ва, 1965, № 1; Борисоглебский Б. Н., Хим. машиностроение, 1963, № 4; Белоножко И. Ф., Шутко В. П., Фильтровальщик, М., 1965; Фильтры для жидкостей. Каталог-справочник, [ч. 1—2], М., 1965; Шпанов Н. В., Гутин Ю. В., Хим. и нефтяное машиностроение, 1965, № 5; Сибирко В. П., Хим. машиностроение, 1961, № 2; Путилова И. Н., Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии, 4 изд., М., 1961; Романков Л. Г., Гидравлические процессы химической технологии, Л.—М., 1948.

ФИНКЕЛЬШТЕЙНА РЕАКЦИЯ — замена хлора или брома в органич. соединениях иодом при действии иодидов металлов. Легче всего в Ф. р. вступают соединения, в к-рых хлор или бром замещают подвижный атом водорода: α -галогенозамещенные кетоны и карбоновые к-ты, аллил- и бензилгалогениды. Алкилгалогениды реагируют труднее, причем первичные галогениды более реакционноспособны, чем вторичные и особенно третичные. Обмен галогена в ароматич. кольце возможен лишь при наличии электроакцепторного заместителя, напр. нитрогруппы (исключение составляют галогенопроизводные пиридина). Ф. р. используют для синтеза обладающих большей реакционной способностью гидропроизводных из хлор- и бромпроизводных, а также в тех случаях, когда непосредственное иодирование невозможно или протекает сложнее, чем хлорирование или бромирование. По механизму Ф. р. представляет нуклеофильное замещение:



Для Ф. р. применяют р-ры NaJ, KJ, CaJ₂ и AlJ₃ в ацетоне, метиловом спирте, в воде и др. Наиболее быстро Ф. р. происходит в ацетоне.

Так, CH₃Br реагирует с NaJ в ацетоне в 370 раз быстрее, чем в метаноле и в 520 раз быстрее, чем в воде. Кроме того, значительная разница в растворимости NaJ и NaCl в ацетоне (1,29 моль/л и 5,5·10⁻⁴ моль/л) допускает выделение иодистых соединений. Бромиды легче вступают в Ф. р., чем хлориды. Выходы при реакции с хлоридами хуже; 1,2-дигалогенопроизводные в условиях Ф. р. необратимо переходят в олефины; 1,4-дигалогенопроизводные — в соответствующие диены. При повышенных темп-рах в водной или спиртовой среде возможны побочные реакции:



Лит.: Нойберг-Weyl, 4 Aufl., Bd 5/4, Stuttgart, 1960, S. 595; Препаративная органическая химия, пер. с польск., 2 изд., М.—Л., 1964; Шрайнер Р., Фьюсон Р., Систематический качественный анализ органических соединений, пер. с англ., М., 1950, с. 145. А. Г. Гинабург.

ФИТИН — см. Фитиновая кислота.

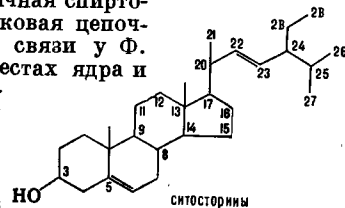
ФИТИНОВАЯ КИСЛОТА (инозитгексафосфорная кислота) C₆H₈(OPO(OH)₂)₃, мол. в. 660,04 — гексафосфорный эфир мезоинозита (см. Инозит) — густая желтая жидкость с кислым запахом, растворима в воде, в спирте, глицерине, смеси спирта с эфиром, нерастворима в эфире, бензоле, хлороформе и уксусной к-те. Из водных р-ров Ф. к. осаждаются солями металлов. Соли Ф. к. с Ca, Mg, Na — белые кристаллич. или аморфные вещества, плохо растворимые в холодной воде; Ва-соль Ф. к. нерастворима в воде. При кислотном гидролизе или при воздействии фермента фитазы Ф. к. расщепляется на инозит и фосфорную к-ту. Ф. к. содержится в растениях, преим. в семенах злаков, в форме Са- и Mg-солей, к-рые могут быть извлечены экстракцией разб. минеральными к-тами. Для получения свободной Ф. к. ее соли обрабатывают конц. к-той и экстрагируют смесью спирта с эфиром. Ф. к. может быть получена синтетически взаимодействием инозита с безводной H₃PO₄ в присутствии P₂O₅.

Смеси Са- и Mg-солей Ф. к., наз. ф и т и н о м, применяются в медицине. Фитин получают из обезжиренных жмыхов; он представляет собой бесцветный аморфный порошок, почти нерастворимый в воде и растворимый в 1 н. HCl в отношении 1:10; содержит до 36% органически связанной фосфорной к-ты; применяется для стимуляции роста и кровотока. В пром-сти

из фитина получают инозит. Источником получения фитина могут служить кукурузные зерна.

Лит.: Березовский В. М., Химия витаминов, М., 1959; Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960. В. В. Спиричев.

ФИТОСТЕРИНЫ — стерины растительного происхождения, выделяемые из неомыляемой части липидов растений. В маслах Ф. находятся частично в виде эфиров высших жирных к-т. У типичных представителей Ф., напр. у β -ситостерина, имеется этиленовая Δ^5 -связь, вторичная спиртовая группа у C₍₃₎ и боковая цепочка у C₍₁₇₎. Этиленовые связи у Ф. могут быть и в др. местах ядра и боковой цепочки: Δ^7 — у эргостерина, Δ^{22} — у брассикастерина, эргостерина, стигмастерина и др.



В отличие от стеридов животного происхождения (см. Холестерин), Ф. в положении C₍₂₄₎ имеют метильный (брассикастерин, эргостерин) или этильный (стигмастерин, ситостерин) заместитель. Наличие наряду с ним метильной группы у C₍₂₁₎ объясняет возможность существования четырех стереоизомеров у Ф. одной и той же формулы (напр., у ситостеринов).

Ф. и их производные хорошо кристаллизуются; их физич. свойства сильно зависят от наличия даже незначительных количеств трудноотделимых примесей и изомерных соединений. Ф. часто образуют смешанные кристаллы, твердые р-ры, молекулярные комплексы, полиморфные модификации. Поэтому для характеристики чистоты Ф. наряду с темп-рой плавления определяются удельное вращение, дисперсия оптич. вращения, данные хроматографич. исследований и др.

Обычно Ф. являются β -оксисоединениями и дают характерные трудно растворимые в спирте дигитониды, чем пользуются для количественного определения Ф. и отделения β -оксистеридов от α -эпимеров. При дегидрировании селеном Ф. дают углеводород Дильса (см. Сапонин); для Ф. характерны цветные реакции, напр. Сальковского или Либермана — Бурхардта (см. Холестерин), применяющиеся для качественного и количественного определения Ф.

Ф., выделенные из растений, как правило, являются смесью трудно разделимых веществ. Для их разделения пользуются фракционной и противоточной кристаллизацией стеридов и их производных из различных растворителей.

Наиболее распространенными представителями Ф. являются: а) Бр а с с и к а с т е р и н (24-метилхолестадие-5,22-ол- β) C₂₈H₄₈O, мол. в. 398,68, кристаллизуется в виде табличек (из спирта) с 1 молекулой воды, т. пл. 148°, $[\alpha]_D^{20} = -64^\circ$ (в CHCl₃). б) К а м п е с т е р и н (24-изо-22,23-дигидробрассикастерин, 24-изо-эргостен-5-ол- β) C₂₈H₄₈O, мол. в. 400,69, т. пл. 158—159°, $[\alpha]_D^{20} = -37^\circ$. Кампестерин, как и брассикастерин,



находится в рапсовом масле и маслах др. растений сем. крестоцветных; при окислении кампестерина хромовым ангидридом его боковая цепь окисляется в виде D-5,6-диметилгептанона-2. в) С т и г м а с т е р и н (стигмастидие-5,22-ол- β , 24-этилхолестадие-5,22-ол- β) C₂₈H₄₈O, мол. в. 412,7, т. пл. 167—168, $[\alpha]_D^{20} = -50^\circ$ (в CHCl₃), выделяется из соевого масла в смеси с ситостеринами; находится в тростнике и др. растениях. При озонировании стигмастерина его бо-

ковая цепь расщепляется, образуя этилизопропилацетальдегид. г) β -ситостерин (22,23-дигидростигмастерин) $C_{29}H_{50}O$, мол. в. 414,72, т. пл. 137–138°, $[\alpha]_D = -39^\circ$ — основной стерин хлопкового масла; выделяют из отходов сульфатно-целлюлозного произ-ва (см. *Талловое масло*) или из мыла сульфатного. При окислении β -ситостерина образуется D-6-метил-5-этилгептанон-2. д) γ -ситостерин (24-изо- β -ситостерин) $C_{29}H_{50}O$, мол. в. 414,72, т. пл. 148°, $[\alpha]_D = -43^\circ$; широко распространен в растениях, при окислении образует L-6-метил-5-этилгептанон-2. е) α -спинастерин (стигмастидин-7,22-ол-3 β) $C_{29}H_{48}O$, мол. в. 412,7, т. пл. 172°, $[\alpha]_D = -2^\circ$, впервые выделен из шпината. з) Фукостерин [стигмастидин-5,24 (28)-ол-3 β] $C_{29}H_{48}O$, мол. в. 412,7, т. пл. 124°, $[\alpha]_D = -38^\circ$ (в $CHCl_3$), при озонировании дает ацетальдегид.

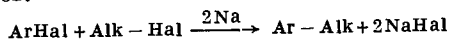
Ф. применяют как исходные вещества для синтеза стероидных гормонов; β -ситостерин применяют как препарат, несколько снижающий содержание холестерина в организме.

Лит.: Назаров И. Н., Бергельсон Л. Д., Химия стероидных гормонов, М., 1955; Физер Л., Физер М., Стероиды, пер. с англ., М., 1964; Халецкий А. М., Бумажная пром-сть, 1961, № 4, 10; Nishio K. D. [a. o.], Chem. Pharm. Bull., 1965, 13, № 3, 379; Yamada T., Носово Т., J. Japan Oil Chemists' Soc., 1964, 13, № 4, 200; Максимов В. И. [и др.], Ж. общ. химии, 1965, 36, № 5, 954.

Г. М. Кадацкий.

ФИТТИГА РЕАКЦИЯ — конденсация

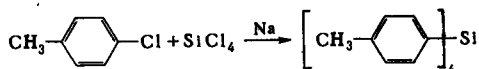
ароматич. галогенопроизводных с алифатическими под действием металлич. натрия с образованием алкилбензолов:



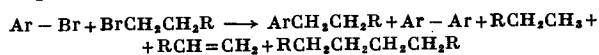
Ф. р. представляет собой вариант Вюрца реакции в применении к арилгалогенидам. Иногда эту реакцию называют Вюрца — Фиттига реакцией, а под Ф. р. понимают лишь образование биариллов из двух молекул арилгалогенида.

Ф. р. проводят в атмосфере инертного газа; растворителями служат петролейный эфир, насыщенные или ароматич. углеводороды, абсолютный эфир и др.; необходимо полное отсутствие влаги и чистота натрия, для активации к-рого иногда добавляют немного CH_3CN , этилацетата или спирта. Примеси ангидридов кислот, нитросоединений, гидрохинона и т. п. тормозят реакцию. Ф. р. осуществляется чаще всего с бромидами, реже с иодидами и очень редко с хлоридами. Легче всего реагируют первичные алкилгалогениды, труднее — вторичные; третичные (кроме Ar_3CHal) совсем не реагируют.

Ф. р. приложима также к синтезу гетероциклич. и элементоорганич. соединений, напр.:



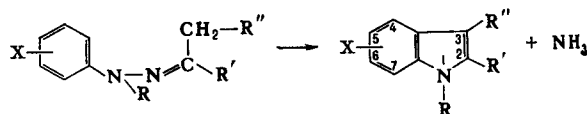
Побочными продуктами Ф. р. являются биарилы, продукты восстановления и дегидрогалогенирования алкилгалогенидов, а также продукты реакции Вюрца:



Механизм Ф. р. аналогичен механизму реакции Вюрца. Ф. р. открыта Р. Фиттигом в 1864.

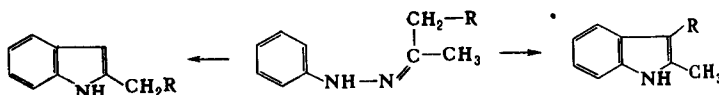
Лит.: Кочешков К. А., Талалаева Т. В., Синтетические методы в области металлоорганических соединений лития, натрия, калия, рубидия и цезия, М.—Л., 1949, с. 225; Eble H. G., Ridge D., Todd M., Chem. and Ind., 1955, № 29, 905; Morton A. A., Nechenbleikner J., J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, № 12, 2599. Н. П. Гамбарин.

ФИШЕРА РЕАКЦИЯ — превращение арилгидразонов альдегидов или кетонов в производные индола с отщеплением молекулы аммиака:



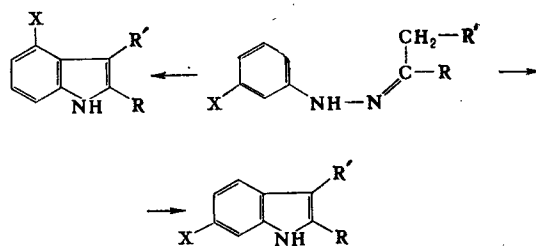
Обычно фенилгидразоны альдегидов или кетонов нагревают в присутствии кислот катализаторов (HCl , H_2SO_4 , полифосфорной к-ты, BF_3 и др.) порошков металлов, солей (Cu_2Cl_2 , $ZnCl_2$, $HgCl_2$ и др.). В нек-рых случаях Ф. р. происходит под действием щелочных агентов или в инертном растворителе без катализатора.

В Ф. р. удается ввести арилгидразоны самых разнообразных альдегидов (кроме CH_3CHO) и кетонов. Для получения незамещенных в положении 2,3 индолов исходят из арилгидразонов пировиноградной к-ты; получающуюся индол-2-карбоновую к-ту декарбоксилируют. Из арилгидразона несимметрич. кетона возможно образование двух индольных производных:



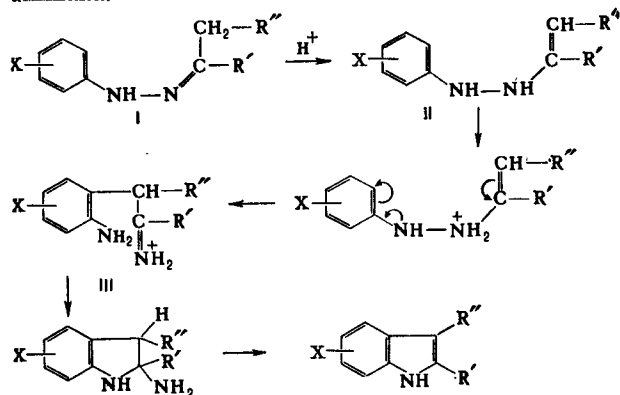
Обычно метиновая группа реагирует легче метиленовой, а метиленовая — легче метильной.

Наличие в бензольном ядре фенилгидразона электронодонорных заместителей облегчает Ф. р. Циклизация α -замещенных фенилгидразонов приводит к смеси 4- и 6-замещенных индолов:



Превращение арилгидразонов протекает в три этапа:

а) Таутомерное превращение арилгидразона (I) в ненасыщенный гидразин (II), б) о-бензидиновая перегруппировка гидразосоединения (II) в ненасыщенный диамин (III), в) циклизация и отщепление молекулы аммиака:

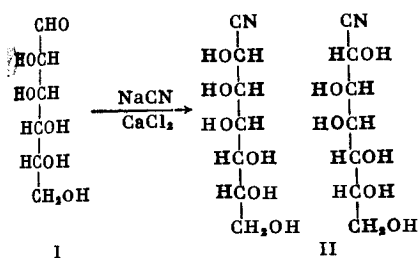


Реакция была впервые осуществлена Э. Фишером и сотр. в 1883.

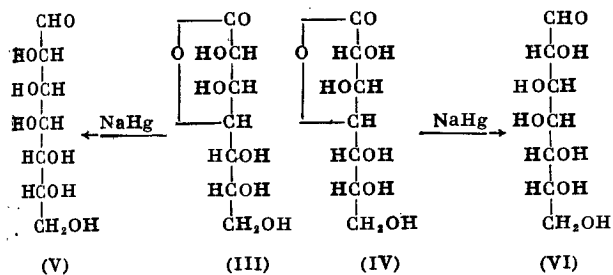
Лит.: Robinson B., The Fischer indole synthesis, Chem. Revs., 1963, 63, № 4, 373; Суворов Н. Н., Мамеев В. П., Родионов В. М., Синтез производных индола из арилатразонов, в кн.: Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 9, М., 1959, с. 7.

М. Н. Преображенская.

ФИШЕРА — КИЛИАНИ ЦИАНГИДРИННЫЙ МЕТОД (циангидринный синтез) — один из методов увеличения цепи в моносахаридах, состоящий в конденсации альдозы с цианистым водородом с последующим гидролизом образовавшихся эпимерных циангидринов до соответствующих эпимерных гликоновых к-т, содержащих в цепи на один атом углерода больше, чем исходная альдоза. Образующиеся к-ты восстанавливаются, обычно в виде лактонов, до соответствующих альдоз, причем из альдозы получаются две эпимерные альдозы, в к-рых содержится на 1 атом углерода больше, чем в исходной альдозе. Напр., из D-маннозы (I) получаются эпимерные D-манногептоновые к-ты (II):



Образующиеся из этих кислот лактоны восстанавливаются амальгамой натрия (III, IV) в слабодиссоциирующую до эпимерных гептоз (V, VI):



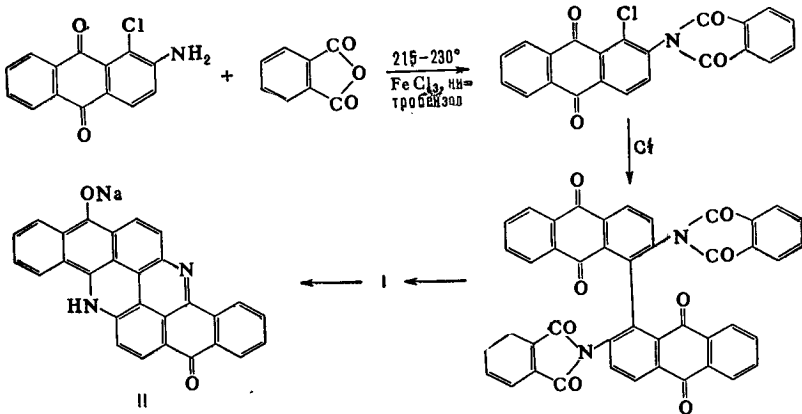
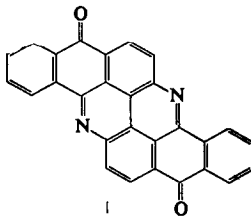
Соотношение эпимеров, получающихся этим методом, зависит от природы исходного сахара и условий конденсации. Циангидриновым методом можно получить все альдозы D- и L-ряда, исходя из D- и L-глицеринового альдегида. Метод широко используется для синтеза высших альдоз. В основе метода лежат работы Г. Килиани (1885—89), посвященные реакциям альдегидов и альдоз с цианистоводородной к-той, и исследования Э. Фишера (1889) — реакции восстановления лактонов гликоновых к-т.

Лит.: The carbohydrates, ed. W. Pigman, N. Y., 1957; Percival E. G. V., Percival E., Structural carbohydrate chemistry, 2 ed., L., 1962; Advances Carbohydr. Chem., 1945, 1, 26; Guthrie R. D., Honeymann J., An introduction to the chemistry of carbohydrates, 2 ed., Oxf., 1964.

Л. И. Линеич.

ФИШЕРА — ТРОПША СИНТЕЗ — технический метод получения смеси насыщенных углеводородов, гл. обр. жидких, из окиси углерода и водорода с целью замены нефтяного бензина (см. Синтетическое жидкое топливо, Углерода окись).

ФЛАВАНТРОН (флавантрон, кубовый желтый Ж) C₂₅H₁₂N₂O₂, мол. в. 408,42 — желтые иглы (из нитробензола или хинолина), возгоняется, раствор в конц. H₂SO₄ оранжево-желтый. В промышленности Ф. получают сплавлением β-аминоантрахинона со SbCl₅ (окислитель) в нитробензоле при 200°, выход ~30%. Из 1-хлор-2-аминоантрахинона по реакции Ульмана Ф. получается с лучшим выходом:

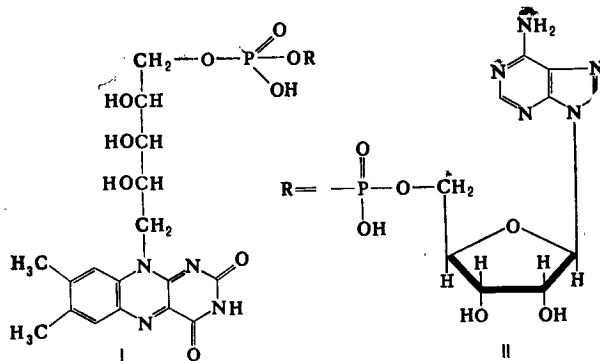


При восстановлении Ф. в щелочной среде образуется куб синевато-фиолетового цвета, представляющий собой раствор Na-соли дигидрофлавантрона (II); это лейко-соединение окрашивает хлопок в желтый цвет и является ценным красителем, т. к. не ослабляет прочности волокон и обладает высокой светостойкостью.

Лит.: Коган И. М., Химия красителей, 3 изд., М., 1956, с. 606—11; Венкатарама К., Химия синтетических красителей, пер. с англ., т. 2, Л., 1957, с. 1130—1136.

С. Н. Буренко.

ФЛАВИНОВЫЕ КОФЕРМЕНТЫ (флавиннуклеотиды) — производные *рибофлавина*; к Ф. к. относятся флавинмононуклеотид (ФМН, R=H, см. I) представляющий собой рибофлавин-5'-фосфат, и флавинадениндинуклеотид (ФАД, см. II), являющийся динуклеотидом рибофлавина и адеозина.



ФМН, C₁₇H₂₁N₄O₉P, мол. в. 456,35, т. пл. 195—215°; [α]_D²⁵ = +44,5° (в воде), хорошо растворим в воде, нерастворим в эфире, хлороформе и метаноле; образует Na-соль, кристаллизующуюся в виде гидрата с 2 или 3 молекулами воды, и нерастворимую в воде Ba-соль.

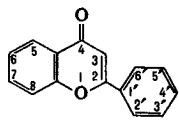
ФАД, $C_{27}H_{33}N_9O_{15}P_2$, мол. в. 785,56; растворим в воде и органич. растворителях. Основные свойства Ф. к. определяются наличием в них изоаллоксазинового кольца рибофлавина. Ф. к. окрашены в желто-оранжевый цвет и имеют близкие максимумы поглощения: ФМН при 445, 373 и 266 мкм с коэфф. экстинкции соответственно 12,5; 10,4 и $31,8 \cdot 10^3 \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; ФАД — при 450, 375 и 263 мкм с коэфф. экстинкции 11,3; 9,3; $38,0 \cdot 10^3$. Подобно рибофлавиному, Ф. к. обладают интенсивной флуоресценцией с максимумом испускания при 520—540 мкм. Под действием света Ф. к. легко разлагаются. В щелочной среде Ф. к. разлагается с отщеплением части углеводной цепи рибитола. Ф. к. способны к обратимому восстановлению с присоединением двух атомов водорода к атомам азота в положениях 1 и 10 изоаллоксазинового кольца (см. *Оксидоредуктазы*). В результате образуются бесцветные лейкосоединения (дигидрофлавины), к-рые окисляются кислородом воздуха в исходные Ф. к. Восстановление Ф. к. — сложный процесс, идущий через промежуточное образование свободных радикалов — с е м и х и н о в. Окислительно-восстановительный потенциал для ФМН при pH 7,0 и 20° 0,187—0,191 в, при 30° 0,219 в, для ФАД при 30° 0,219 в.

Способность к обратимому окислению-восстановлению лежит в основе биол. функции Ф. к., входящих в состав протестич. групп *флавопротеидов*. Ф. к. могут быть выделены из таких природных источников, как, напр., микроорганизмы *Ermenthodium ashbyi*. ФМН м. б. получен синтетически фосфорилированием рибофлавина; ФАД — конденсацией ФМН и 5'-аденозинмонофосфата в присутствии карбодимиды. В организме ФМН синтезируется из рибофлавина и АТФ в присутствии рибофлавинкиназы (шифр 2.7.1.26). Биосинтез ФАД осуществляется из ФМН и АТФ с помощью соответствующей *нуклеотидилтрансферазы*.

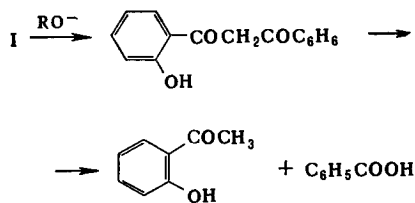
Для количественного определения Ф. к. пользуются методами, основанными на измерении их флуоресценции.

Лит.: Нейландс Дж., Штумпф П., Очерки по химии ферментов, пер. с англ., М., 1958; Березовский В. М., Химия витаминов, М., 1959; The enzymes, ed. P. D. Boyer [a. o.], v. 2, N. Y., 1960, p. 339. В. Б. Спиринцев.

ФЛАВОН (α -фенилхромон) — бесцветные иглы, т. пл. 99—100°; хорошо растворимы в органич. растворителях, плохо — в воде; в конц. H_2SO_4 Ф. растворяется с фиолетовой флуоресценцией (образование нестойкой пирилевой соли), из раствора осаждается водой. При нагревании с алкоголями Ф. образует о-оксиацетофенон и бензойную кислоту (см. уравнение).



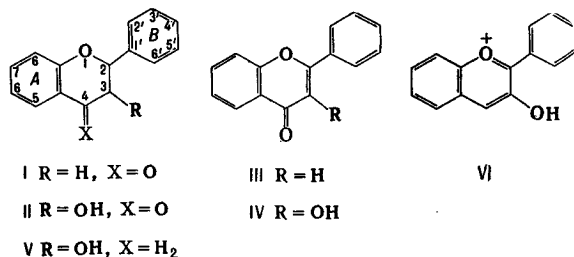
При сплавлении с щелочами Ф. дает фенол и карбоновую к-ту (реакцию используют для установления строения природных Ф.). Оксипроизводные (флавонолы, от лат. flavus — желтый) — кристаллич. высокоплавкие вещества, желтого цвета, растворимые в воде, спирте, к-тах и щелочах; нек-рые из них образуют устойчивые внутрикомплексные соединения с солями Al, Ga, Sb и др., к-рые применяют для крашения текстильных материалов и в аналитич. химии. Из растений выделено ок. 50 производных Ф. (свободных или в виде гликозидов). Нек-рые гликозиды флавонолов (квер-



цетин, гесперидин и др.) обладают свойствами *витамина Р*, регулирующего проницаемость капилляров; недостаток этих витаминов обуславливает т. наз. «пурпурную» болезнь — подкожные кровоизлияния.

Лит.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 2, М., 1954, с. 177—213. И. С. Ахрем.

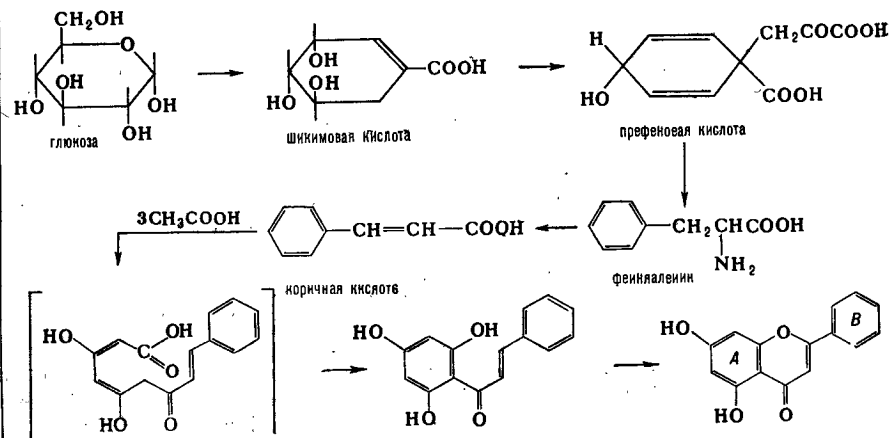
ФЛАВОНОИДЫ — большая группа структурно родственных соединений, оксипроизводных флаванона (I), флаванолола (II), флавола (III), флавонола (IV), катехинов (V) и антоцианидина (VI). Ф. — желтые, оранжевые и красные растительные красящие вещества; встречаются в цветах, плодах, корнях, семенах и древесине:



Взаимные превращения соединений этих групп легко осуществимы как химическими, так и ферментативными методами. Синтетически Ф. получают изомеризацией или окислительной циклизацией о-оксикальонов (см. *Бензальацетофенон*). Как правило, природные Ф. представляют полиокси- или полиметокси-производные I—VI. Во многих случаях Ф. в растениях находятся в виде *гликозидов* с остатком глюкозы, галактозы, рамнозы, рибозы или арабинозы, хотя встречаются и в виде агликонов.

Многие Ф. обладают физиол. активностью; напр. *кверцетин* является *витамином Р*; Ф. с двумя гидроксильными в орто- и пара-положении фенильного кольца «В» являются антиоксидантами.

В упрощенном виде биогенез Ф. может быть изображен схемой:



Наиболее часто встречающееся положение (5 и 7) гидроксильных в кольце «А» согласуется с ацетатной теорией образования этого кольца.

Лит.: Venkataraman K., в кн.: Fortschritte der Chemie organischen Naturstoffe. Hrsg. L. Zechmeister, Bd 17, W., 1959, S. 1; Geissman T. A. [ed.], The chemistry of flavonoid compounds, [N. Y.], 1962. Н. С. Вульфсон.

ФЛАВОПРОТЕИДЫ — сложные белки, ферменты, в состав которых в качестве простетической группы входят флавинонуклеотиды (см. *Флавиновые коферменты*), являющиеся производными витамина В₂, или *рибофлавина*. В состав большинства Ф. входит флавиноденидинуклеотид (ФАД) и в гораздо более редких случаях — флавиномононуклеотид (ФМН). Флавинонуклеотиды связаны с апоферментом весьма прочно; константа диссоциации для большинства Ф. составляет 10^{-7} — 10^{-9} М. В осуществлении связи простетич. группы Ф. с апоферментом, по-видимому, принимает участие NH-группа в положении 3 изоаллоксазинового кольца рибофлавина.

В состав многих Ф. входит также комплексно связанные металлы, напр. Fe, Cu, Mo, в связи с чем эти ферменты наз. металлофлавопротеидами (см. *Металлопротеиды*). Атомы железа могут входить в состав Ф. в виде гема, напр. в гемоглобине.

Большинство Ф. в окисленном состоянии окрашено в желтый цвет и имеет характерные полосы поглощения в области 350—380 мкм и 450—460 мкм. Присутствие металлов может существенно изменять спектр Ф. Так, напр., дегидрогеназа бутирилкофермента А окрашена в темно-зеленый цвет и имеет максимум поглощения при 630 мкм, что вызвано присутствием Sn^{2+} ; в восстановленном состоянии Ф. бесцветны. В основе механизма ферментативного действия Ф. лежит способность к обратимым окислительно-восстановительным превращениям. Окислительно-восстановительный потенциал (E'_0) Ф. определяется присутствием флавинонуклеотидов, а также природой металла и строением белковой части Ф. Так, напр., E'_0 свободных флавинонуклеотидов составляет $-0,18$ в, E'_0 ксантиноксидазы — Ф., содержащий Mo, $-0,35$ в, E'_0 дегидрогеназы бутирилкофермента А $+0,187$ в.

Ф., число которых составляет более 10, являются *оксидоредуктазами*. В этих реакциях компоненты простетич. группы Ф. принимают непосредственное участие в механизме катализа, осуществляя перенос электронов от окисляемого вещества (донора или субстрата) к восстанавливаемому акцептору и подвергаясь в ходе этих превращений обратимому восстановлению и окислению. Внутренний механизм этого переноса может состоять в обратимом присоединении двух атомов водорода, отщепляемых от окисляемого субстрата, к атомам азота в положении 1 и 10 изоаллоксазинового кольца ФАД или ФМН, к-рые при этом переходят в восстановленную форму: $\text{ФАД} \cdot \text{H}_2$ или $\text{ФМН} \cdot \text{H}_2$ (см. *Оксидоредуктазы*), окисляемому затем путем переноса электронов на восстанавливаемый акцептор. В осуществлении этого этапа переноса электронов от восстановленного флавинонуклеотида к акцептору принимают участие входящие в состав простетич. группы Ф. ионы металлов. Восстановление ряда Ф., в состав активного центра к-рых, помимо ФАД, входит дисульфидная группа белка, как это, напр., имеет место в дегидрогеназе *липоевой кислоты*, включает промежуточное образование семихинона $\text{ФАД} \cdot \text{H}$ путем переноса на него одного электрона от $\text{НАД} \cdot \text{H}_2$. Второй электрон переносится при этом на дисульфидную связь, к-рая восстанавливается до SH-группы и свободного радикала $-\dot{\text{S}}$, стабилизируемого за счет взаимодействия со свободными ра-

дикалом $\text{ФАД} \cdot \text{H}$:



Отдельные Ф. отличаются друг от друга субстратной специфичностью. Ф. присутствуют во всех животных и растительных тканях, а также в микроорганизмах.

Наиболее важную группу образуют Ф., осуществляющие перенос электронов от *никотинамиднуклеотидных коферментов* к *цитохромам*. К их числу относятся $\text{НАД} \cdot \text{H}_2$: цитохром с — оксидоредуктаза (шифр 1.6.2.1) и $\text{НАДФ} \cdot \text{H}_2$: цитохром с — оксидоредуктаза (шифр 1.6.2.3).

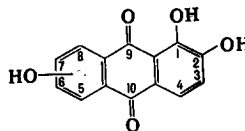
Другую группу образуют Ф., взаимодействующие непосредственно с окисляемым субстратом. Важнейшими ферментами этой группы являются *сукцинатдегидрогеназа*, катализирующая окисление янтарной к-ты в *цикле трикарбоновых кислот*, а также *ацилкофермент А-дегидрогеназа* (шифр 1.3.2.2), принимающая участие в окислении жирных к-т (см. *Жиры*). Перечисленные Ф. играют важную роль в процессах окисления биологического и окислительного фосфорилирования.

К Ф. относятся также оксидоредуктазы, осуществляющие перенос водорода и электронов от окисляемых субстратов непосредственно на молекулярный O_2 с образованием H_2O_2 , как, напр., *ксантиноксидаза*, *глюкозооксидаза* (см. *Нотатин*), а также оксидазы D- и L-аминокислот (шифр 1.4.3.3 и 1.4.3.2).

Особую группу составляют Ф., катализирующие окислительно-восстановительные реакции, связанные с биосинтезом ряда соединений. К их числу относится *глютаминоредуктаза* (шифр 1.6.4.2), катализирующая восстановление S—S-глютамина путем переноса на него водорода от $\text{НАД} \cdot \text{H}_2$ в SH-глютамин, а также *дигидрофолатдегидрогеназа* (шифр 1.5.1.4) и *тетрагидрофолатдегидрогеназа* (шифр 1.5.1.3), катализирующие образование гидрированных коферментных форм *фолиевой кислоты*.

Лит.: Малер Г., Металлофлавопротеины и перенос электронов, в кн.: Современные проблемы биохимии, М., 1957, с. 319; Миллин Д. М., Биохимия клеточного дыхания, М., 1960; Нейландс Дж., Штумф П., Очерки по химии ферментов, пер. с англ., М., 1958; Белки, под ред. Г. Нейрата, К. Бейли, т. 3, ч. 2, М., 1959, с. 166. В. В. Спирчев.

ФЛАВОПУРПУРИН И АНТРАПУРПУРИН — флавопурпурин (1,2,6 — триоксантахинон), антрапурпурин (изопурпурин (1,2,7-триоксантахинон) $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6$, мол. в. 256,20. Флавопурпурин (Ф.) — желтые иглы, т. пл. $>330^\circ$, т. кип. 430° (с разл.) сублимируется выше 160° ; растворим в спирте, C_2H_6 , частично растворим в эфире, раствор в щелочи фиолетовый, в конц. H_2SO_4 — красно-фиолетовый; триметилловый эфир Ф. — желтые иглы, т. пл. 225 — 226° , триацетат Ф., т. пл. 202 — 203° . Антрапурпурин (А.) — оранжевые иглы из спирта, т. пл. 369° , т. кип. 462° (с разл.), сублимируется при 170° . Растворим в горячем спирте, горячей CH_3COOH , горячем CHCl_3 , частично растворим в эфире, нерастворим в C_6H_6 . Р-р в щелочах фиолетовый, в конц. H_2SO_4 красновато-коричневый. Триметилловый эфир А. — желтые иглы из спирта, т. пл. 201° , триацетат А. — бледно-желтые чешуйки из CH_3COOH , т. пл. 226 — 228° . Ф. получают окислительным щелочным плавлением 2,6-дисульфокислоты антрахинона или 2,6-дибромантрахинона; А. получают аналогично из 2,7-дисульфокислоты антрахинона или из 2,7-дибромантрахинона. Ф. и А. образуют комплексы (лаки) с солями алюминия и других металлов и находят некое применение для крашения



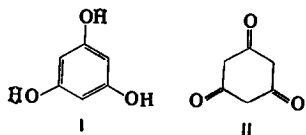
но растворим в эфире, раствор в щелочи фиолетовый, в конц. H_2SO_4 — красно-фиолетовый; триметилловый эфир Ф. — желтые иглы, т. пл. 225 — 226° , триацетат Ф., т. пл. 202 — 203° . Антрапурпурин (А.) — оранжевые иглы из спирта, т. пл. 369° , т. кип. 462° (с разл.), сублимируется при 170° . Растворим в горячем спирте, горячей CH_3COOH , горячем CHCl_3 , частично растворим в эфире, нерастворим в C_6H_6 . Р-р в щелочах фиолетовый, в конц. H_2SO_4 красновато-коричневый. Триметилловый эфир А. — желтые иглы из спирта, т. пл. 201° , триацетат А. — бледно-желтые чешуйки из CH_3COOH , т. пл. 226 — 228° . Ф. получают окислительным щелочным плавлением 2,6-дисульфокислоты антрахинона или 2,6-дибромантрахинона; А. получают аналогично из 2,7-дисульфокислоты антрахинона или из 2,7-дибромантрахинона. Ф. и А. образуют комплексы (лаки) с солями алюминия и других металлов и находят некое применение для крашения

хлопка по алюминиевой протраве в желтовато-красные цвета.

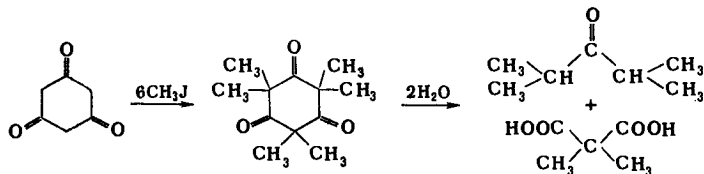
Лит.: Коган И. М., Химия красителей, 3 изд., М., 1956, с. 498—500; Венкатараман К., Химия синтетических красителей, пер. с англ., т. 2, Л., 1957, с. 9457.

С. Н. Буренко.

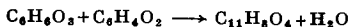
ФЛОРОГЛЮЦИН (1,3,5-триоксibenзол, *симм*-триоксibenзол) $C_6H_2O_3 \cdot 2H_2O$, мол. в. 162,14 — бесцветные или слегка желтоватые кристаллы сладкого вкуса, темнеющие на свету; т. пл. кристаллогидрата 117° , безводного $217—219^\circ$; Ф. плохо растворим в воде: 1 г в 100 г (20°), хорошо — в спирте, эфире, пиридине; высаливается из водных растворов минеральными солями; восстанавливает фелингову жидкость при нагревании; с водным р-ром $FeCl_3$ дает сине-фиолетовое окрашивание; основную лучинку, смоченную конц. соляной к-той, окрашивает в темно-красный цвет. Ф. в виде гликозидов входит в состав многих природных веществ (флавонов, катехинов и др.). Ф. синтезирован различными способами (напр., щелочным плавлением 1,3,5-трисульфокислоты и др.), однако обычно его получают гидролизом хлоргидрата *симм*-триаминобензола (получающегося восстановлением 1,3,5-тринитробензола). Ф. образует производные двух таутомерных форм: фенольной (I) и кетонной (II):



В растворах Ф. имеет форму I; многие реакции Ф. также отвечают фенольной форме; так, Ф. с хлористым ацетиллом образует О-триацетил-Ф., с диазометаном — триметилловый эфир и др. Однако в некоторых случаях Ф. реагирует в кетонной форме: так, с гидроксиламином он образует триоксим; алкилирование Ф. иодистым метилом в щелочной среде приводит к гексаметилфлороглюцину, к-рый в условиях реакции распадается на диметилмалоновую к-ту и *симм*-тетраметилацетон:



Амальгамой натрия в водном р-ре Ф. восстанавливается до *симм*-триоксидиклогексана, т. наз. флороглюцита. Практич. значение имеет взаимодействие Ф. с фурфуролом:



Благодаря образованию нерастворимого в воде красного осадка эту реакцию используют для качественного и количественного определения пентоз и пентозанов (последние при кипячении с соляной к-той выделяют фурфурол). Ф. применяют также для открытия ванилина и лигнина. Структурными изомерами Ф. являются 1,2,3-триоксibenзол (пирогаллол) и 1,2,4-триоксibenзол (оксигидрохинон).

В. Н. Фросин.

ФЛОТАЦИЯ — способ разделения мелких твердых частиц различных веществ, основанный на различии в их смачивании. Ф. широко применяют для обогащения полезных ископаемых; может быть использована также для разделения смесей неминерального происхождения и для извлечения твердых частиц, взвешенных в жидкости.

При Ф. с целью обогащения полезных ископаемых водную суспензию измельченной руды (пульпу) обрабатывают реагентами (реагенты-собиратели), к-рые, избирательно адсорбируясь на поверхностях частиц одного из минералов руды, понижают их смачиваемость, после чего эти частицы прилипают к пузырькам воздуха, проходящим через суспензию, и выносятся ими вверх (флотируют).

В присутствии реагентов-вспенивателей над пульпой образуется стабильный слой минерализованной пены (пенный продукт), содержащей преим. частицы одного из минералов (концентрат). Для предупреждения прилипания к пузырькам воздуха и выноса в концентрат частиц других минералов вводят реагенты, увеличивающие смачиваемость этих частиц водой (реагенты-подавители, или депрессоры). Отделением пены от оставшейся пульпы (камерного продукта хвостов) достигается разделение компонентов руды.

Иногда, кроме указанных реагентов, вводятся: а) реагенты-активаторы, увеличивающие адсорбцию собирателей и их гидрофобизирующее действие; б) реагенты-регуляторы щелочности среды, улучшающие избирательность действия др. реагентов и Ф.

Сущность элементарного акта Ф. состоит в том, что при сближении в воде пузырька газа и гидрофобной поверхности, адгезия к-рой к воде менее когезии воды, разделяющая их прослойка воды по достижении нек-рой критич. толщины становится неустойчивой и самопроизвольно прорывается. При этом происходит слипание пузырька с поверхностью с образованием краевого угла. Вероятность прилипания в реальных условиях Ф. вследствие кратковременности соприкосновения частицы и пузырька при их соударении ($0,001—0,002$ сек) определяется кинетикой образования краевого угла, к-рая не находится в прямой зависимости от равновесной величины краевого угла.

При измельчении руды перед флотацией стремятся разбить сростки минералов на частицы, состоящие из отдельных минералов. Размер измельченных частиц определяется особенностями процесса Ф. Вес наиболее крупных частиц извлекаемых минералов не должен превышать силы прилипания их к пузырькам воздуха и подъемной силы пузырьков (для тяжелых минералов размер частиц не должен превышать $0,2—0,3$ мм, для легких, напр. уголь, $1—1,5$ мм). Тончайшие частицы (менее $5—10$ мк) очень плохо извлекаются и ухудшают Ф. крупных частиц. Во избежание переизмельчения частиц измельчение руды часто производят по стадиям, отделяя посредством классификации частицы, достигшие желаемой крупности.

В качестве реагентов-собирателей применяют анион-активные, катион-активные и неионогенные поверхностно-активные вещества. Собиратели ориентированно адсорбируются на границе минерал — вода так, что полярные группы обращены к минералу, а аполирные — в воду, вследствие чего минеральная поверхность гидрофобизируется. Для минералов — сульфидов меди, свинца, никеля, золота, железа, цинка — реагентами-собирателями могут служить различные вещества, содержащие двухвалентную серу в виде тиоловой ($-SH$), тионовой ($=S$) или дисульфидной ($-S-S-$) групп. Эти соединения сильно адсорбируются указанными рудными минералами и слабо — минералами пустой породы. Особо активны широко применяемые на практике вещества, содержащие в полярной группе одновременно тиоловую и тионовую серу, — алкилксантогенаты ($ROCS_2Me$), диалкилдитиофосфаты $[(RO)_2PS_2Me]$ и т. п. (R — этил, изопропил, бутил или амил, Me — щелочной металл). Для этих целей применяются также: для Ф. медных ми-

нералов — диалкилтионоккарбаты $[RNHC(S)OR']$, для сульфидов меди и свинца — тиокарбамид $[(C_6H_5NH)_2C=S]$, для самородного золота и меди — диалкилксантогенформаты $[ROC(S)-S-C(O)OR']$ и диалкилдиксантогениды $[ROC(S)-S-]_2 (R \text{ и } R' - \text{этил, изопропил, бутил})$. В качестве реагентов-собира-телей для минералов — солей щелочноземельных металлов [апатит, флюорит (CaF_2) , барит $(BaSO_4)$ и др.], а также для нек-рых минералов — окислов основного характера [гематит (Fe_2O_3) , окислы марганца (MnO_2) , циркон (ZrO_2) и др.], обычно применяют высшие жирные к-ты или их щелочные мыла. Иногда для этих целей применяют более избирательные анионные реагенты-собиратели — натриевые сульфаты высших спиртов, алкил- и алкиларилсульфонаты, содержащие в молекулах углеводородные цепи с 12—18 атомами углерода. Собираателями для кварца и др. минералов кислого характера являются катионактивные реагенты — высшие алифатич. амины и соли четвертичных аммониевых оснований, содержащие углеводородные радикалы с 12 и более атомами углерода. Высшие первичные алифатич. амины с аминогруппой в положении 1 применяют также как собиратели сильвинита (KCl) при флотационном отделении его от галита (NaCl).

Для минералов с аполярной поверхностью (уголь, графит, элементарная сера, молибденит) собирателями служат различные масла, содержащие алифатич. углеводороды.

Вещества, применяемые в качестве реагентов-активаторов и подавителей, весьма разнообразны; действие их зависит не только от минерального состава руды, но и от используемого собирателя. Напр., ионы кальция являются активаторами кварца при Ф. его с мылами, но подавителями при Ф. с катионными собирателями. При Ф. с сернистыми собирателями соли меди являются активаторами для цинковой обманки, а сернистый натрий и др. растворимые сульфиды — для окисленных минералов меди и свинца. При Ф. катионными собирателями нек-рых алюмосиликатов активатором является фтористоводородная к-та.

В качестве реагентов-подавителей применяют: 1) для сульфидов свинца, меди и железа — сернистый натрий; 2) для сульфидов меди, цинка и железа — щелочные и щелочноземельные цианиды (цианплав); 3) для сульфида цинка — цинковый купорос; 4) для сульфидов свинца — щелочные бихроматы или сульфит натрия (в слабокислой среде); 5) для окислов железа, кварца и щелочноземельных минералов — водорастворимые силикаты и конденсированные фосфаты натрия. В качестве подавителей применяют также различные органич. высокомолекулярные вещества, содержащие в молекулах множество полярных групп (крахмал, декстрин, танин и дубильные экстракты, лигносульфонаты, карбоксиметилцеллюлоза и др.).

В качестве реагентов-вспенивателей используют вещества, способные к адсорбции на границе вода — воздух и умеренно стабилизирующие пену. Для этих целей применяют технич. продукты, содержащие терпеновые спирты (сосновое масло), одноатомные алифатич. спирты с 6—8 атомами углерода в молекуле (напр., метилизобутилкарбинол), крезолы и ксиленолы, монометилловые и монобутиловые эфиры полипропиленгликолей и полиалкоксилканы, содержащие не менее 3 алкоксигрупп в молекуле (напр., 1,1,3-триэтоксипропан). Известь, соду и серную кислоту применяют для регулирования щелочности пульпы. Избирательность Ф. регулируют подбором реагентов, их расходом, щелочностью пульпы и активаторов.

Расход реагентов-собираателей и активаторов воз-

растает при увеличении поверхности флотируемых минералов. Расход вспенивателя несколько увеличивается при повышенном содержании флотируемого минерала и при грубом помоле руды. Расход подавителей увеличивается при повышенной флотируемости подавляемых минералов, при высоких концентрациях собирателя в пульпе (напр., при разделении коллективных концентратов), а также при использовании малоизбирательных собирателей, содержащих в молекулах длинноцепочечные углеводородные радикалы (напр., высшие жирные к-ты и мыла). При недостатке вспенивателя не полностью извлекается флотируемый компонент руды, при его избытке ухудшается избирательность Ф. Средние расходы ($г/т$) реагентов для Ф. руд различных типов приведены в таблице.

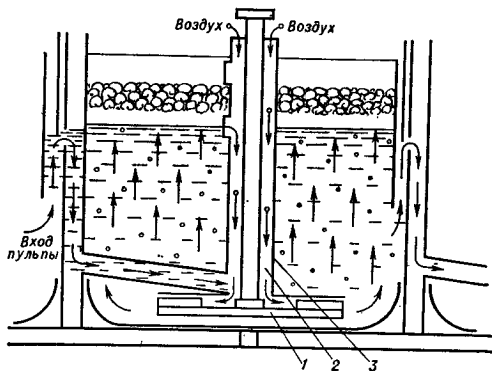
Реагенты	Руды цветных металлов	Калий-ные соли	Неметаллические, нежелезные и титано-вые руды	Марганцевые руды (содержащие окислы марганца)
Собиратели . .	46—134	85,5	453—3400	18 400
Активаторы . .	11—378	409	—	2 280
Вспениватели . .	30,8—59,8	50	5,5—457	1 820
Подавители + + регуляторы	133—3360	276	1100—2400	2 180

При Ф. содержание минеральных частиц в пульпе (плотность пульпы) обычно находится в пределах 20—50% по весу. Ф. осуществляется во флотомашинах, назначением к-рых является: 1) введение и диспергирование воздуха в пульпу; 2) перемешивание пульпы с воздухом и поддержание минеральных частиц во взвешенном состоянии; 3) разделение пульпы и минерализованной пены, удаление и транспортировка продуктов обогащения.

Флотомашины состоят из нескольких последовательно соединенных камер или длинной ванны, при протекании через к-рые из пульпы постепенно переходят в пену извлекаемые минералы. Время пребывания пульпы в машине (время Ф.) должно соответствовать максимально возможной степени извлечения флотируемого минерала. Минерализованная пена удаляется из флотомашин механически вращающимися скребками-пенгонами. По способу введения воздуха и перемешивания пульпы различают флотомашин: 1) механические, где введение и диспергирование воздуха и перемешивание пульпы происходит под действием импеллера; 2) пневматические, где воздух вводится под давлением через пористое дно или через погруженные в пульпу трубки; 2) вакуумные, где воздух выделяется из пульпы под действием вакуума.

Наиболее распространены механич. флотомашины центробежного типа; разрез такой машины приведен на рисунке. Импеллер 1, представляющий собой диск с радиальными обращенными вверх лопатками, крепится на нижнем конце вала 2, к-рый окружен вертикальной обсадной трубой 3. Верхний конец трубы находится над уровнем пульпы, а нижний опирается на приемный колпак; к его нижней части прикреплена неподвижная надимпеллерная крышка, отстоящая от верхней кромки лопаток импеллера на 3—5 мм. При вращении импеллера в приемном колпаке создается вакуум и туда поступают по трубе пульпа и воздух. Движением лопаток воздух диспергируется в пульпу и образованная пульповоздушная смесь выбрасывается в нижнюю часть камеры. Пузырьки воздуха, поднимаясь вверх через толщу пульпы, дополнительно нагружаются флотирующимися частицами и скапливаются сверху в виде минерализованной пены.

Пневматич. машины имеют то преимущество перед механическими, что расход энергии при Ф. в 2—4 раза меньше, однако результаты Ф. полиметаллич. и тяжелых руд и руд крупного помола в механич. ма-



Поперечный разрез механич. флотационной машины с центробежным импеллером: 1 — импеллер; 2 — вал импеллера; 3 — обсадная вертикальная труба.

шинах лучше. Вакуумные флотационные машины менее экономичны и применяются редко. Из руды, содержащей несколько ценных компонентов, пользуясь различными собирателями, подавителями и активаторами, можно получить несколько различных концентратов, последовательно извлекая их один за другим (прямая селективная Ф.) или извлекая ряд ценных компонентов в один общий концентрат (коллективная Ф.).

Ценные продукты Ф. направляют для обезвоживания в непрерывно действующие отстойники-сгустители (до 40—50% влаги), фильтры (до 10—15% влаги) и сушилки (до 1—3% влаги). Для ускорения отстаивания и фильтрации применяют реагенты, способствующие флокуляции частиц (известь, соли железа, водорастворимые полимеры — полиакриламид, полимеры окиси этилена, нек-рые полисахариды).

Ф. на обогатительных фабриках осуществляется как механизированный, непрерывный процесс — от поступления руды до выпуска концентратов и хвостов. Производительность наиболее крупных современных флотационных фабрик достигает 100 000 т руды в сутки.

Показатели Ф., особенно для сульфидных руд цветных металлов, достигают высокого уровня. Напр., из медной руды, содержащей 1,5—1,7% меди, получают концентрат, содержащий 35% меди, с извлечением 93% меди. Из медно-молибденовой руды, содержащей ок. 0,7% Cu и 0,05—0,06% Mo, получают медный концентрат, содержащий 25% меди, с извлечением 80% меди и молибденовый концентрат с содержанием молибдена св. 50% и извлечением его св. 70%. Из свинцово-цинковой руды, содержащей ок. 1% Pb и 3% Zn, получают свинцовый концентрат с содержанием св. 70% свинца и извлечением его св. 90% и цинковый концентрат с содержанием 59% цинка и извлечением св. 90%.

С помощью Ф. обогащаются: все медные, молибденовые, свинцовые и цинковые руды, значительная часть никелевых, золотых, висмутовых, сурьмяных, мышьяковых, ртутных, оловянных, титановых, бериллиевых, литиевых, железных, марганцовых и др. руд; неметаллич. ископаемые: апатит и фосфориты, плавиковый шпат, барит, магнезит, уголь, графит, сера, гальк, известняк (для произ-ва цемента), полевой шпат, песок (для произ-ва стекла) и др. Посредством Ф. могут быть разделены также водорастворимые соли, взвешенные в их насыщенных р-рах, в част-

ности сильвинит (KCl) от галита (NaCl). Кроме того, Ф. можно пользоваться для очистки натуральным каучуком от посторонних примесей, для извлечения нафталина из воды, охлаждающей коксовый газ, а также при переработке бумажных отходов для отделения чистых целлюлозных волокон от испачканных.

Ф. можно также использовать для: 1) разделения синтетич. органич. ионитов и выделения из пульпы ионитов, нагруженных различными адсорбатами; 2) ускорения отстаивания эмульсий и выделения эмульгированных органич. веществ; 3) разделения и очистки семян; 4) разделения и очистки растворенных веществ; 5) очистки сточных вод; 6) выделения и разделения бактерий и др.

Лит.: Глембоцкий В. А., Класен В. И., Пласин И. Н., Флотация, М., 1961; Митрофанов С. И., Исследование полезных ископаемых на обогатимости, 3 изд., М., 1962; Полькин С. И., Флотация руд редких металлов и олова, М., 1960; Эйгелес М. А., Основы флотации несulfидных минералов, 2 изд., М., 1964; Годэн А. М., Флотация, пер. с англ., М., 1959; Справочник по обогащению полезных ископаемых, пер. с англ., под общ. ред. С. И. Полькина, т. 3, М., 1952; Recent progress in surface science, v. 2, N. Y.—L., 1964; Froth flotation, 50-th Anniversary volume, N. Y., 1962. А. К. Лившиц.

ФЛОТОРЕАГЕНТЫ — см. Флотация.

ФЛУОРЕН (дифенилметан) $C_{12}H_{10}$, мол. в. 166,12—бесцветные, флуоресцирующие в УФ-свете пластинки (из спирта); т. пл. 116—117°, т. кип. 295°; растворим в эфире, бензоле, сероуглероде, горячем спирте; пикра УФ, т. пл. 80—82°. При окислении хромовой к-той образует флуоренон, при нитровании — 2-нитрофлуорен, при галогенировании — 2-галогенофлуорен; водороды метиленовой группы относительно подвижны, поэтому Ф. конденсируется, напр., с ароматич. альдегидами с образованием 9-арилдифлуоренов; при нагревании с натрием или амидом натрия дает 9-нарийпроизводное; с бензилхлоридом, акрилонитрилом, этилхлоридом в присутствии катализаторов образует соответствующие 9,9-дизамещенные. Ф. встречается в кам.-уг. смоле, из к-рой его и получают в пром-сти. Известен также ряд синтетич. методов получения Ф.: циклизацией дифенилметана, из бифенила и метилхлорида в присутствии $AlCl_3$, из 2,2'-дибромбифенила и дибромметилена действием натрия и др. Ф. применяют в сцинтилляционных счетчиках, в производстве некоторых красителей, для синтетических целей.

Лит.: Chemistry of carbon compounds, ed. E. H. Rodd, v. 3, pt 3, Amst.—[a.o.], 1956, p. 1447; Elsevier's encyclopedia of organic chemistry, v. 13, N. Y.—Amst., 1946, p. 25.

Л. С. Поваров.

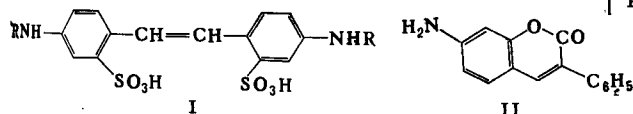
ФЛУОРЕСЦЕННЫ — подгруппа красителей, производных флуорана, к-рые вместе с подгруппой родаминов составляют группу *касановых красителей*, принадлежащих к классу *триарилметановых красителей*.

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ КРАСИТЕЛИ — органические фотолюминофоры, часто объединяемые под более общим названием *люминесцентных красителей*. Их свечение возбуждается лучистой энергией; поглощая УФ-лучи, Ф. к. излучают видимый свет или более длинноволновые лучи ультрафиолетового света.

При поглощении лучистой энергии молекулы Ф. к. переходят в «возбужденное», более богатое энергией состояние, при к-ром электроны находятся на более высоких энергетич. уровнях. При излучении преобразованной лучистой энергии молекулы возвращаются в нормальное состояние. Появлению люминесценции и смешению ее в длинноволновую область спектра прежде всего благоприятствует наличие в молекулах длинных цепей сопряжения двойных связей. Существенную роль играет «жесткость» структуры мо-

лекулы, исключая вращение отдельных ее частей, и связанные с этим потери энергии возбужденной молекулой. Такая структура может быть достигнута за счет образования циклов или внутримолекулярных водородных связей. Электронодонорные заместители в ароматич. и гетероцикл. системах в большинстве случаев повышают, а электроноакцепторные (особенно нитрогруппы) — понижают интенсивность свечения.

Ф. к. находят разнообразное применение. Одно из наиболее важных — оптич. отбеливание (см. *Отбеливающие вещества*). Если нужно устранить желтый оттенок или усилить белизну материала, его «окрашивают» бесцветным люминофором, интенсивно флуоресцирующим в синей области спектра. Под влиянием УФ-лучей дневного света такие материалы флуоресцируют. Оптич. наложение синих лучей флуоресценции на желтые лучи, отраженные материалом, создает ощущение яркого белого цвета. В качестве отбеливателей для хлопка и бумаги нашли применение производные 4,4'-диаминотилбен-2,2'-дисульфокис-



лоты (I). Производные кумарина, в частности 3-фенил-7-аминокумарин (II) и его замещенные, применяются для оптич. отбеливания шерсти, полиамидных и ацетатных волокон. Известны оптически отбеливающие вещества, содержащие ядра бензимидазола, бензоксазола, тиазола, пиразолина, карбостирила, акридина и др. гетероциклы.

Перспективно применение Ф. к. для крашения полимерных материалов (полистирола, полиолефинов, поливинилхлорида, полиэфиров, полиамидов и др.). При минимальном расходе Ф. к. удается получить очень яркие и красивые окраски. Ф. к. могут быть введены в полимеры при их получении или переработке, а также поверхностным окрашиванием изделий из них.

Большое распространение получили т. наз. «дневные» флуоресцентные пигменты, представляющие собой в большинстве случаев твердые р-ры Ф. к. в смолах. Обычно для этой цели применяют легко разлагающиеся меламино-формальдегидо-толуолсульфамидную смолу.

Введением дневных флуоресцентных пигментов в связующее получают печатные краски для тканей, эмалей, лаков, графит. и художественные краски (см. *Краски*), к-рые используют для повышения отчетливости видения на расстоянии или усиления декоративного эффекта. Эти краски преобразуют поглощенные из дневного света ультрафиолетовые и наиболее коротковолновые видимые лучи не в тепло, а гл. обр. в свет люминесценции, к-рый суммируется с отраженными краской лучами видимого света. Благодаря этому они в 1,5–2 раза ярче обычных красок. В качестве Ф. к. в дневных флуоресцентных пигментах и красках используют роданины, пиронины, флуоресцеины (см. *Ксантоновые красители*), азины, производные 4-аминонафталимиды, антрапиридоны и др.

Ф. к. широко применяют в люминесцентной дефектоскопии различных материалов и изделий из них. При облучении в затененном помещении УФ-светом исследуемой детали, обработанной составом, содержащим Ф. к., удается обнаружить выходящие на поверхность трещины, поры, губчатость и т. п. с размерами порядка 10^{-4} – 10^{-5} мм. Это важно при производстве ответственных деталей приборов и механизмов.

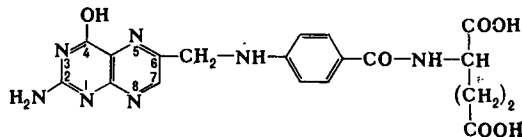
Кроме того, Ф. к. применяют в люминесцентном анализе, в биологии, медицине и т. д.

Лит.: Матвеев В. К., «Природа», 1961, № 7, с. 13; Красовицкий В. М., Болотин В. М., Переяслова Д. Г., Ж. Всес. хим. о-ва, 1966, 1, № 1; Gold H., SVF. Fachorgan Textilveredlung, 1964, 19, № 6, 416; Förster Th., Fluoreszenz organischer Verbindungen, Göttingen, 1951.

Б. М. Красовицкий.

ФЛЮОРЕСЦЕНЦИЯ — см. *Фотолюминесценция*.

ФОЛЛЕВАЯ КИСЛОТА (витамин B_5 , фолевая кислота, птероил-L-глутаминовая кислота) $C_{15}H_{19}N_7O_6$,



мол. в. 441,41 — бледно-желтые гигроскопич. кристаллы, разлагающиеся при 250°; почти нерастворима в воде (0,001%), растворима в конц. HCl, ледяной уксусной к-те, феноле, метиловом спирте, очень плохо в этиловом и бутиловом спиртах, нерастворима в ацетоне, хлороформе, эфире и углеводородах; хорошо растворяется в водных р-рах щелочей или карбонатов щелочных металлов; особенно хорошо растворима в воде аммонийная соль Ф. к. УФ-спектр Ф. к. характеризуется максимумами поглощения при 255,282 и 365 мкм с $E_{1\%}^{1\text{см}}$ соответственно 563,35 и 195; $[\alpha]_D^{20} = +16^\circ$ (7,6 г в 1 л 0,1 н. NaOH).

Ф. к. стабильна в слабокислых и нейтральных водных р-рах; с понижением pH стабильность Ф. к. падает. Водные р-ры Ф. к. при действии света разлагаются на *n*-аминобензоилглутаминовую к-ту и 6-птеринальдегид. Количественное определение Ф. к. может быть произведено спектрофотометрич. или флуориметрич. методами, к-рые пригодны лишь для анализа чистых препаратов Ф. к. Для определения Ф. к. в сложных биологич. смесях служат микробиол. методы с использованием определенных штаммов *Lactobacillus casei* или *Streptococcus faecalis*, рост к-рых пропорционален количеству добавленной Ф. к.

Ф. к. широко распространена в природе, присутствуя во всех животных, растительных и микробных клетках. Особенно велико ее содержание в листьях зеленых растений и таких продуктах питания, как печень, зеленые овощи, дрожжи. Синтетически Ф. к. может быть получена одновременной конденсацией 2,4,5-триамино-6-оксипиримидина, 2,3-дибромпропионового альдегида и *n*-аминобензоил-L-(+)-глутаминовой к-ты, а также постепенным наращиванием молекулы Ф. к., начиная с *n*-аминобензоилглутаминовой к-ты или с пиримидиновой части молекулы.

Ф. к. и ее производные, в виде к-рых она гл. обр. и присутствует в природных источниках, образуют группу витаминов фолевой к-ты. К числу производных Ф. к. относятся т. н. конъюгированные формы, в к-рых вместо одного остатка глутаминовой к-ты присутствуют два, три и более пептидно связанных ее остатков. Ф. к. и ее конъюгированные производные в животных и растительных тканях легко подвергаются ферментативному восстановлению с присоединением водорода в положениях 5, 6, 7 и 8 и образованием ди- и тетрагидрофолевой к-ты (ТГФК); производные последней являются физиологически активными соединениями. Выделены и охарактеризованы производные тетрагидрофолевой кислоты (ТГФК), содержащие остатки формила ($-\text{CHO}$), оксиметила ($-\text{CH}_2\text{OH}$), метилена ($-\text{CH}_2-$), метила ($-\text{CH}_3$) и формина ($-\text{CH}=\text{NH}$), к-рые обычно бывают присоединены к атому азота в положении 5 или 10.

При введении в положение 5 или 10 к азоту одного из упомянутых одноуглеродистых остатков ТГФК превращается в кофермент, осуществляя перенос этих остатков на соответствующие акцепторы; производные ТГФК играют важную роль в синтезе нуклеотидов, в частности тимидина, а также в синтезе холина из аминокетанола, серина из глицина, метионина из гомоцистеина и др. При недостаточном поступлении Ф. к. в организм развивается тяжелое патологическое состояние — макроцитарная анемия. Потребность человека в Ф. к. составляет 0,5—1 мг в сутки.

Ф. к. применяют при лечении различных форм анемии, заболеваний печени, острых лучевых поражений, а также при отравлениях сульфамидными и др. препаратами. Препараты Ф. к. мало токсичны. При внутривенном введении ЛД₅₀ у крыс составляет 500 мг/кг. У человека не наблюдается к.-л. побочных явлений при применении Ф. к. в дозах до 100 мг и более в день.

Некоторые производные Ф. к., в частности аминоптерин (4-аминоптерилглутаминовая к-та) и аметоптерин (4-аминометилптерилглутаминовая к-та), являются ее биологич. антагонистами и оказывают подавляющее действие на рост и развитие клеток. В связи с этим они применяются для лечения лейкоемий и некоторых форм раковых опухолей, однако их использование ограничено высокой токсичностью препаратов.

Лит.: Андреева Н. А., Витамины группы фолиевой кислоты, М., 1963; Березовский В. М., Химия витаминов, М., 1959; *Analyt. Biochem.*, 1964, 8, 149. В. В. Спиринчев.

ФОЛИНА МЕТОД — способ определения фенолов, некоторых аминокислот (тирозина и триптофана), пуриновых оснований (гуанина, ксантина и 2-оксиаденина), белков и мукопротеинов. Фолина реактивом — р-ром фосфорномолибденовой и фосфоровольфрамовой к-т, с к-рыми упомянутые выше вещества дают окрашивание. Для количественных определений обычно применяют модифицированный реактив Фолина — Чиокалтеу, к-рый готовят след. образом: 100 г NaWO₄·2H₂O, 25 г Na₂MoO₄·2H₂O, 700 мл воды, 50 мл 85%-ной H₃PO₄ и 100 мл конц. HCl кипятят с обратным холодильником 10 час. К смеси добавляют 150 г Li₂SO₄, 50 мл воды и несколько капель бромной воды. Избыток брома удаляют кипячением и объем р-ра доводят до 1 л. Реактив не специфичен; помимо перечисленных веществ, дает окрашивание и с др. восстанавливающими веществами.

Количественные определения веществ производят по интенсивности получаемой окраски; определение оптич. плотности окрашенных р-ров производят при след. длинах волн: при определении тирозина и триптофана — при 650 мкм; гуанина, ксантина и 2-оксиаденина — при 625 мкм и т. д. Наиболее распространенным методом определения белка является спектрофотометрич. метод (метод Лоури); при этом используются биуретовая реакция и реакция содержащихся в белке тирозина и триптофана с Фолина реактивом. Реактив предложен О. Фолином для определения фенолов.

Лит.: Бэйли Дж., Методы химии белков, пер. с англ., под ред. А. Е. Браунштейна, М., 1965, с. 265; Асатиани В. С., Новые методы биохимической фотометрии, М., 1965, с. 149; *Methods in enzymology*, ed. S. P. Colowick and N. O. Kaplan, v. 3, N. Y., 1957, p. 448, 467, 612. Л. И. Ливинич.

ФОЛЛИКУЛИН — см. Эстрон.

ФОРМАЛИН (формоль) — стандартный водный р-р формальдегида, содержащий 37,0—37,3% формальдегида, 6—15% метилового спирта, 0,02—0,04% муравьиной к-ты. При длительном хранении в Ф. образуется небольшое количество метилаля. Ф. — бесцветная, обладающая запахом формальдегида жидкость, мутнеющая при стоянии вследствие выпадения белого осадка параформальдегида (см. *Формальдегид*). Плотн. Ф. 1,1109—1,0764 (18°) и коэфф.

лучепреломления 1,3766—1,3776, колеблются в указанных пределах в зависимости от содержания метилового спирта, к-рый добавляется для стабилизации Ф. рН Ф. от 2,8 до 4,0; устойчивости Ф. благоприятствуют повышенные темп-ры хранения. Ф. применяют как дезинфицирующее и дезодорирующее средство, для сохранения анатомич. препаратов, дубления кожи, в бальзамирующих составах и др.

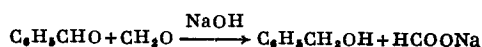
Лит. см. при ст. *Формальдегид*. В. Н. Фросин.
ФОРМАЛЬДЕГИД (муравьиный альдегид, метаналь) CH₂=O, мол. в. 30,03 — первый член гомол. ряда алифатич. альдегидов; бесцветный газ с резким раздражающим запахом; т. пл. —118°, т. кип. —19,2°; d_{-80}^{20} 0,9151, d_{-20}^{20} 0,8153; хорошо растворим в воде (теплота растворения 15 ккал/моль), спиртах; умеренно растворим в бензоле, эфире, CHCl₃; нерастворим в петролейном эфире; $\Delta H_{298}^\circ = -28,3$ ккал/моль (18°), теплота испарения 5,570 ккал/моль (—19,2°); C_p 10,49 ккал/моль (100°); теплота сгорания 134,1 ккал/моль; пределы взрываемости с воздухом 7,0—72 об. %.

Ф. в небольших количествах содержится в продуктах неполного сгорания многих органич. веществ. В пром-сти его получают окислением метилового спирта кислородом воздуха: CH₃OH + 1/2 O₂ → CH₂O + H₂O + 40,5 ккал; в последнее время — окислением метана: CH₄ + O₂ → CH₂O + H₂O. В лабораторных условиях Ф. может быть получен дегидрированием метанола над медью, сухой перегонкой формата цинка, деполимеризацией параформа и др. способами.

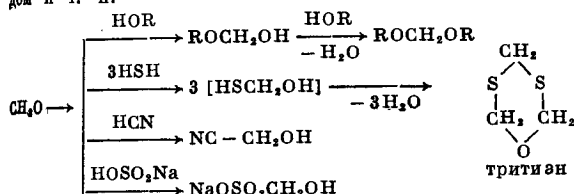
Ф. весьма склонен к полимеризации, к-рой благоприятствуют пониженные (<100°) темп-ры и наличие полярных примесей. Полимеризацией Ф. в безводных средах в пром-сти получают высокомолекулярный полиформальдегид (CH₂O)_n (см. *Полиоксиметилен*). Для удобства хранения и транспортировки Ф. выпускают в виде водных р-ров, стабилизированных метанолом (см. *Формалин*), и в виде твердых полимеров — параформа и триоксана. В водных р-рах Ф. находится в равновесной смеси моногидрата (99,9%) CH₂(OH)₂ (неустойчивого в свободном состоянии) и гидратов низкомолекулярных полиоксиметиленгликолей HO(CH₂O)_nH (n=2—8), устойчивых кристаллич. соединений [напр., т. пл. HO(CH₂O)₈H 115—120°]. При продолжительном хранении (особенно при низких темп-рах) водных р-ров Ф. и их концентрировании происходит увеличение степени полимеризации и выпадение белого осадка нерастворимых в воде гидратов полиоксиметиленов с n > 8. Упариванием водных р-ров Ф. в вакууме в пром-сти получают т. наз. параформ, или параформальдегид, — смесь полиоксиметиленгликолей с n=8—100. Параформ — бесцветные кристаллы с запахом Ф., т. пл. 120—170°, плохо растворим в ацетоне, содержит 91—98% Ф., в холодной воде медленно, в горячей быстро растворяется, образуя р-ры Ф.; параформ горюч, т. всп. 71°. При обработке формалина щелочами (или к-тами) выпадает т. наз. α-полиоксиметилен (n > 100).

Известны циклич. полимеры Ф.: триоксан, получаемый перегонкой 60%-ного водного раствора Ф. с разб. H₂SO₄, и тетраоксиметилен (т. пл. 112°), образующийся нагреванием диацетата высокомолекулярного полиоксиметилена.

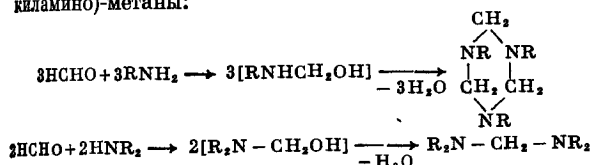
Ф. очень реакционноспособен; он сильный восстановитель: из растворов солей осаждает многие металлы (Ag, Pt, Au, Bi и др.), окисляясь при этом в муравьиную к-ту. Ф. восстанавливается CH₃OH. Диспропорционирование Ф. используют в т. наз. «перекрестной», или «смешанной», *Канниццаро* реакции:



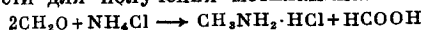
Благодаря ярко выраженной электрофильности Ф. энергично реагирует с водой, спиртами, сероводородом и т. п.



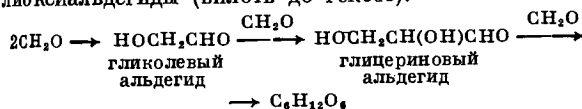
Бисульфитное производное Ф. при восстановлении Zn в CH_3COOH дает *ронгалит*. Важное практич. значение имеет реакция Ф. с аммиаком, приводящая к уротропину (см. *Гексаметиленetetрамин*); реакция Ф. с первичными аминами останавливается на стадии тримера; со вторичными аминами Ф. дает бис-(диалкиламино)-метаны:



Метиловые производные вторичных аминов являются промежуточными продуктами *Манниха реакции*. Ф. легко реагирует с солями аммония, амидами, аминокислотами и т. д.; реакцию Ф. с NH_4Cl используют в пром-сти для получения метиламина:



С мочевиной в щелочной среде Ф. образует моно- и ди-метиловые производные, поликонденсацией к-рых получают *смолы мочевино-формальдегидные*, а из меламина и Ф. — *смолы меламина-формальдегидные*; из Ф. и казеина производят подобный рогу материал галалит (см. *Пластики белковые*). С фенолами в присутствии кислот или оснований Ф. конденсируется с образованием *о-* и *п-*метиловых производных, к-рые далее превращаются в *смолы феноло-формальдегидные* и *пластики* на их основе. Продукты конденсации Ф. с фенол- и нафталинсульфокислотами используют как *дубильные вещества* (не радол и др.). В присутствии извести Ф. конденсируется в полиоксальдегиды (вплоть до гексоз):



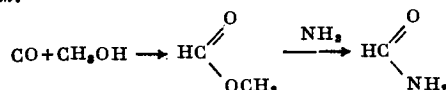
С HCl Ф. образует α, α' -дихлорметиловый эфир — промежуточный продукт *Блана реакции* (хлорметилирования). Для Ф. характерно также присоединение к ненасыщенным связям. Так, в присутствии сильных кислот он дает с олефинами 1,3-дигликоли и метадиксаны (см. *Принса реакция*), на реакции Ф. с изобутиленом основан один из способов получения *изопрена*. Конденсация Ф. с ацетиленом может быть использована для синтеза *пропаргилового спирта* и 1,4-бутиндиола (см. *Бутиндиолы*).

Из Ф. и кетена в пром-сти получают β -пропиолактон. Кроме перечисленного, Ф. применяют для синтеза многих лекарственных веществ и красителей, для дубления кожи, как дезинфицирующее, антисептич. и дезодорирующее средство.

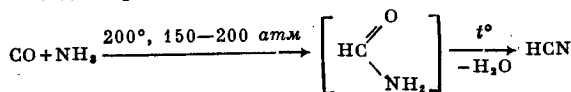
Ф. токсичен; предельно допустимая его концентрация в воздухе 0,001 мг/л. Для идентификации Ф. используют: формальдимедон, т. пл. 191°; фенилгидразон Ф., т. пл. 145°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 167°; семикарбазон, т. пл. 169° (с разл.); метилаль, т. кип. 42,3°. Для качественного определения

Ф. служит реакция с фенилгидразином и феррицианатом калия — красное окрашивание в щелочной среде; с морфином — розовое окрашивание, переходящее в фиолетовое, чувствительность 1 : 250 000 и др. Количественно Ф. определяют иодометрически, окислением перекисью водорода и другими методами. Лит.: Уокер Дж. Ф., *Формальдегид*, пер. с англ., М., 1957; Walker J. F., *Formaldehyde*, 3 ed., N. Y.—L., [1964]. В. Н. Фросин.

ФОРМАМИД (амид муравьиной кислоты, метанамид) — HCONH_2 , бесцветная, не имеющая запаха гигроскопич. жидкость; т. пл. 2,55°, т. кип. 210,5°, 109,5°/10 мм, 70,5°/1 мм; d_4^{20} 1,13339; n_D^{20} 1,44754; вязкость 3,764 *спуаз* (20°); уд. электропроводность $1,98 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1}$; диэлектрич. проницаемость 109,5; дипольный момент 3,37 D; растворим в воде, низших спиртах и гликолях, нерастворим в углеводородах, хлоруглеводородах, эфирах, нитробензоле; Ф. растворяет казеин, желатину, животный клей, многие соли минеральных к-т. Получают Ф. взаимодействием NH_3 с метилформиатом, к-рый синтезируют пропусканием CO в раствор метилата натрия в CH_3OH при 80° и 30 атм:



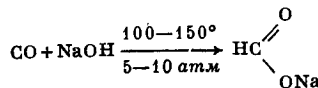
Ф. легко гидролизует, давая муравьиную к-ту и NH_3 ; алкоголиз Ф. приводит к эфирам муравьиной к-ты, дегидратация — к синильной к-те:



Ф. используют как растворитель, смягчитель для бумаги и др., входит в состав баллазирующих масел. Из замещенных Ф. практич. значение имеют N,N-ди-метилформамид — прекрасный растворитель для большого числа неорганич. и органич. соединений, и N-фенилформамид $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCHO}$ (т. пл. 48–50°, т. кип. 271°), применяемый как местный анестетик и анальгетик.

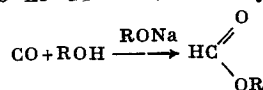
Лит.: Вайсбергер А. [и др.], *Органические растворители*, пер. с англ., М., 1958, с. 434–36. В. Н. Фросин.

ФОРМИАТЫ — соли и эфиры *муравьиной кислоты*. Наибольшее применение находит натриевая соль муравьиной к-ты, к-рую получают в пром-сти по схеме:



Значительное количество этой соли образуется побочно в нек-рых произ-вах (напр., пентаэритрита); формиат натрия широко применяют в произ-ве шавелевой к-ты: $2\text{HCOONa} \rightarrow (\text{COONa})_2 + \text{H}_2$, при дублинии и др. Формиат меди в виде водноаммиачного р-ра используют для очистки газовых смесей от СО.

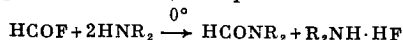
Из эфиров муравьиной к-ты наибольшее значение имеют метиловый и этиловый, получаемые в пром-сти непосредственно из СО и соответствующего спирта:



Эти эфиры используют как растворители, *фумиганты*, в органич. синтезах (метиловый, напр., в произ-ве *формамида*, этиловый — в синтезе *витамина В₁*), в парфюмерии и т. д. К Ф. относят также эфиры ортомуравьиной кислоты (см. *Ортоэфиры*).

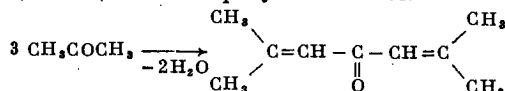
В. Н. Фросин.

ФОРМИЛТОРИД (фтористый формил, фторангидрид муравьиной кислоты) HCOF , мол. в. 48,02 — газ с резким раздражающим запахом, сжижающийся при -29° в бесцветную жидкость; при хранении в обычных условиях постепенно разлагается на CO и HF ; при низкой темп-ре устойчив. Ф. — хороший формирующий агент, напр.:

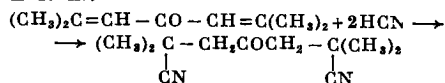


Ф. можно получить нагреванием ($90-100^\circ$) фтористого калия (лучше — бифторида калия) с безводной муравьиной к-той и хлористым бензоилом.

ФОРОН (диизопропилиденацетон, 2,6-диметил-2,5-гептадиен-4-он) $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$, мол. в. 138,21 — желтовато-зеленые кристаллы с запахом герани; т. пл. 28° , т. кип. $198,2/760$ мм, $79,8/14$ мм; d_4^{20} 0,88029; n_D^{20} 1,49686; нерастворим в воде, растворим в спирте, эфире. Ф. получают наряду с мезитила окисью конденсацией ацетона в присутствии HCl :



Ф. — один из простейших α,β -ненасыщенных кетонов; он присоединяет 2 мол. синильной к-ты, бисульфит натрия и т. п.:



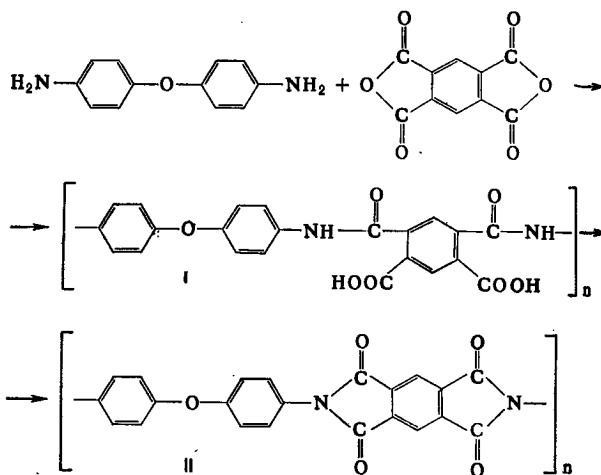
Аналогично реагирует Ф. со спиртовым р-ром гидросиламина. Однако обработка Ф. водноспиртовым р-ром хлоргидрата гидросиламина в присутствии соды приводит к оксиму Ф. (т. пл. 48° , т. кип. 218°). В отличие от простейших олефинов, Ф. присоединяет NH_3 к двойным связям и образует циклический три-

ацетонимин $\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$.

ФОРПОЛИМЕР (форпродукт, форконденсат) — полимер или олигомер, макромолекулы к-рого содержат реакционноспособные группы и поэтому способны к дальнейшим превращениям — росту или к внутримолекулярным реакциям с изменением строения основной цепи. В ряде случаев превращение Ф. приводит к образованию полимера сетчатого строения. Из ранее известных Ф. наибольшее распространение получили новولاки, резола (см. *Смоли феноло-формальдегидные*), низкомолекулярные продукты конденсации меламина или мочевины с формальдегидом (см. *Смоли меламина-формальдегидные*, *Смоли мочевино-формальдегидные*). К Ф. принадлежат также эпоксидные смолы — продукты поликонденсации или полимеризации различных эпоксидных соединений со спиртами, фенолами, аминами и др. веществами (см. *Смоли эпоксидные*). Иногда к Ф. относят полиэфиракрилаты и полиэфир малеиновой кислоты, к-рые при действии радикальных катализаторов также отверждаются до неплавких и нерастворимых материалов.

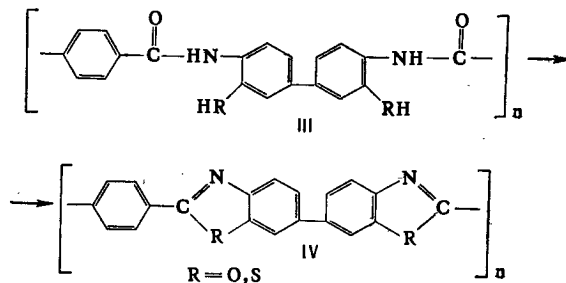
В 1958—60 гг. появился новый класс Ф. — промежуточные вещества, используемые для синтеза термостойких полимеров с гетероциклами в основной цепи. В отличие от вышеуказанных Ф., превращение этих веществ протекает преим. по механизму внутримолекулярной циклизации с образованием очень незначительного количества поперечных связей. Наиболее типичный представитель этого класса Ф. — ароматич. полиамид I, содержащий свободные карбоксильные группы. Его получают при взаимодействии пиромеллитового ангидрида с ароматич. диаминами

(чаще всего с 4,4'-диаминодифениловым эфиром) в высокополярных растворителях (диметилсульфоксиде, диметилацетамиде, N-метилпирролидоне, гексаметилфосфамиде и др.) при $18-20^\circ$:

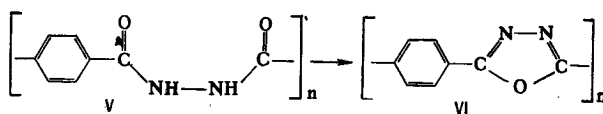


Образовавшийся на первой стадии полиамид может длительное время сохраняться в р-ре при комнатной темп-ре. Перевод I в полипиромеллитимид II и получение пленок или покрытий из этого полиимида совмещают и проводят в одну стадию. Для этого удаляют в вакууме растворитель и выделившийся I нагревают ($180-200^\circ$) для удаления воды. Механич. и диэлектрич. свойства II не изменяются при нагревании в течение года при 300° . Он очень устойчив к действию радиационного излучения и не теряет эластич. свойств при 4°K .

Аналогично синтезируют другие Ф. Так, из 3,3'-диоксибензидина или 3,3'-димеркаптобензидина при реакции с хлорангидридами или другими производными ароматич. к-т получают полиоксинамиды или полимеркаптоамиды III, к-рые при нагревании превращаются в термостойкие полифениленбензоксазолы или полифениленбензтиазолы IV:



Очень перспективными Ф. для синтеза термостойких материалов являются полигидразиды V, к-рые получают взаимодействием дигидразидов и дихлорангидридов при низких темп-рах. При нагревании полигидразидов в вакууме или атмосфере азота при $170-280^\circ$ происходит дегидратирование с образованием полиоксадиазолов VI:



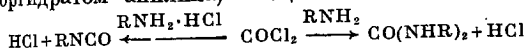
Волокна из полигидразидов после термич. воздействия не теряют своей формы. Полиоксадиазолы устойчивы даже при 400° .

Интересные перспективы открываются в связи с синтезом Ф., содержащих полимеризационноспособные группировки и поэтому способных к межмолекулярной полимеризации. В этом случае отверждение Ф. происходит без выделения низкомолекулярных продуктов, что значительно расширяет область применения конечных полимеров.

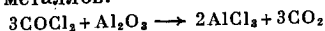
Синтез полимерных материалов на основе Ф. проводят в том случае, когда конечные продукты не способны к переработке или когда их непосредственное получение из мономерных веществ ввиду высокой усадки и тепловыделения не позволяет получить необходимое изделие в одну стадию без переработки.

Е. Ф. Разадовский.

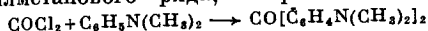
ФОСГЕН (дихлорангидрид угольной кислоты) COCl_2 , мол. в. 96,92 — бесцветный газ с запахом, напоминающим запах прелого сена; т. кип. $+8,2^\circ$, т. пл. -118° , d_4^{20} 1,4203, $t^\circ_{\text{крит.}}$ 182,3°, $P_{\text{крит.}}$ 56 атм, теплота образования из CO и Cl_2 26 140 кал; плотность паров Ф. по отношению к воздуху 3,5. Ф. плохо растворим в воде, очень хорошо растворим в органических растворителях. Газообразный Ф. очень медленно гидролизует парами воды, в жидкой фазе гидролиз происходит быстро; едкие щелочи моментально гидролизуют Ф. При взаимодействии Ф. с аммиаком образуются в основном мочевины и хлористый аммоний. С аминами Ф. образует, в зависимости от условий, алкил(арил)замещенные мочевины или (напр., с хлоргидратом анилина) изоцианаты:



При взаимодействии Ф. со спиртами образуются хлоркарбонаты (ClCOOR) и карбонаты (ROCOOR); с солями карбоновых к-т Ф. образует соответствующие ангидриды, а с оксидами металлов (при нагревании) — галогениды металлов:



С третичными аминами ароматич. ряда (в присутствии AlCl_3 , ZnCl_2) Ф. образует производные ди- и трифенилметанового ряда, напр. кетон Михлера:



С гексаметиленотетрамином Ф. образует продукт присоединения (1:2).

Качественное и количественное определение Ф. можно производить по дифенилмочевине — $\text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$, т. пл. 235° или диэтоксидифенилмочевине $\text{CO}(\text{NHC}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, т. пл. 174° соответственно получаемым при взаимодействии Ф. с анилином или *n*-фенетидином $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_2\text{H}_5$.

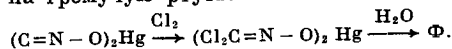
Основным способом получения Ф. является взаимодействие окиси углерода и хлора на активном угле при $125-150^\circ$; может быть получен также при окислении полихлорсодержащих углеводов.

Ф. — важный промышленный продукт, применяемый для получения красителей ди- и трифенилметанового ряда, мочевины и ее производных, треххлористого алюминия и др. Ф. — типичный представитель *отравляющих веществ* удушающего действия, широко использовался в первой мировой войне. Концентрации Ф. порядка 0,005 мг/л являются опасными, концентрации 0,1—0,3 мг/л в течение 15 мин. смертельны. При отравлении Ф. наблюдается скрытый период действия, к-рый в зависимости от степени поражения длится от 2 до 12 часов. Надежной защитой от Ф. является противогаз.

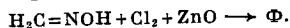
Лит.: Соборовский Л. З., Эпштейн Г. Ю., Химия и технология боевых химических веществ, М.—Л., 1938; Руководство по токсикологии отравляющих веществ, Киев, 1964; Немец В. Г., Соколин Е. Г., Химия отравляющих веществ, М.—Л., 1941. Р. Н. Стерлин.

ФОСГЕНОКСИМ $\text{Cl}_2\text{C}=\text{NOH}$, мол. в. 113,90 — бесцветные кристаллы; т. пл. $39,5-40^\circ$; т. кип. $129^\circ/760$ мм рт. ст., давление пара 0,956 мм рт. ст.

(0°) и 3,045 мм рт. ст. Ф. растворим в воде и во многих органич. растворителях; с простыми и сложными эфирами образует азеотропы. Ф. образует с водой устойчивые гидраты, очень медленно разрушающиеся с образованием гидроксимиана, соляной и угольной к-т. Щелочи и аммиак быстро и количественно разрушают Ф.; при этом образуются гидроксимин и соли соляной и угольной к-т. Ф. с относительно высокими выходами м. б. получен действием хлора на гремучую ртуть:



или действием хлора на формоксим (в присутствии акцепторов хлористого водорода):



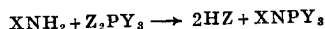
Ф. обладает удушающим действием (подобно фосгену) и, кроме того, ярко выраженным кожно-нарывным и общедовитым действием. В отличие от иприта и его аналогов, Ф. действует на кожные покровы без скрытого периода.

Лит. см. ст. при *Отравляющих веществах*. Р. Н. Стерлин.

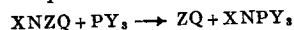
ФОСФАЗОСОЕДИНЕНИЯ — вещества общей формулы XNPy_3 , в молекулах к-рых четырехкоординационный фосфор непосредственно связан с одним двухкоординационным атомом азота.

По А. В. Кирсанову, различают фосфазогидриды ($\text{X}=\text{H}$), фосфазоамиды ($\text{X}=\text{NH}_2$), фосфазоальдимины и фосфазокетимины («фосфазины», $\text{X}=\text{RCH}=\text{N}$ и $\text{R}_2\text{C}=\text{N}$), «фосфазиды» ($\text{X}=\text{RN}=\text{NN}$), фосфазосульфонила ($\text{X}=\text{ClSO}_2$, AlkSO_2 , ArSO_2 и др.), фосфазофосфонила ($\text{X}=\text{Cl}_2\text{PO}$, Ar_2PO и др.), фосфазотиофосфонила ($\text{X}=\text{Cl}_2\text{PS}$, Ar_2PS и др.), фосфазокарбадила ($\text{X}=\text{AlkCO}$, ArCO и др.), фосфазоуглеводороды ($\text{X}=\text{Alk}$, Ar). В Ф. Y может быть Cl, Br, OR, NH_2 , NHR , NR_2 , Alk, Ar и др.

Общим методом получения Ф. является фосфазо-реакция:

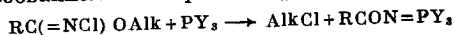


особенно удобная для синтеза трихлорфосфазосоединений, к-рые получаются с почти количественными выходами и служат исходными веществами для синтеза разнообразных производных. Другим общим методом синтеза Ф. является окислительное иминирование соединений трехвалентного фосфора:

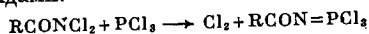


$\text{ZQ}=\text{N}_2$, HCl , NaCl , Cl_2 ; $\text{X}=\text{Alk}$, Ar , AlkOCO , ArCO , ArSO_2 , AlkSO_2 и др.; $\text{Y}=\text{Cl}$, Br , Alk , Ar , OAlk , OAr и др.

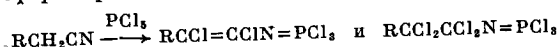
Большое значение имеет вариант этой реакции с использованием N-хлориноэфиров:



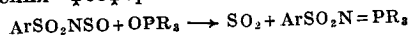
Ф. получают также иминированием PCl_3 или PCl_5 дихлорамидами:



Трихлорфосфазополихлоруглеводороды получают фосфорилированием нитрилов:

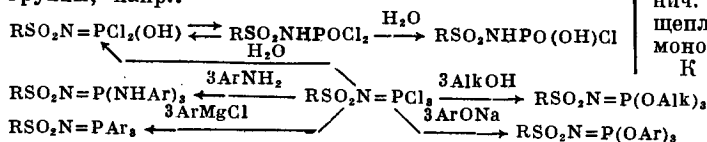


Ф. легко образуются из соединений трех- и пятикоординационного фосфора, если исключена возможность образования фосфорильных соединений. В настоящее время известен единственный случай превращения фосфорильных соединений в Ф.:

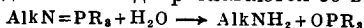


Трихлорфосфазосоединения являются наиболее доступными исходными веществами для синтеза Ф. с другими заместителями при фосфоре; они легко обменивают хлор на самые разнообразные атомы и

группы, напр.:

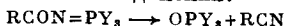


Химич. свойства Ф. варьируют в очень широких пределах и зависят от природы групп, стоящих при азоте и при фосфоре. Связь азот — фосфор тем легче расщепляется гидролитически или при действии карбонильных соединений, чем менее электроотрицателен заместитель при азоте. Триалкил- и триарилфосфазоарилы при действии воды разлагаются со вскипанием:

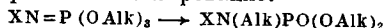


Триарилфосфазосульфонилов, $\text{RSO}_2\text{N}=\text{PAR}_3$, не изменяются при многократном кипячении со спиртовыми растворами едких щелочей или кислот. Фосфазосоединения с сильно электроотрицательными заместителями при фосфоре и сильно электроположительными при азоте, напр. трихлорфосфазоарилы и алкилы, димеризуются.

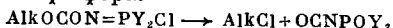
Термич. стойкость фосфазосоединений зависит гл. обр. от природы заместителя при азоте. Многие фосфазоуглеводороды перегоняются без разложения. Фосфазокарбады при нагревании выше температуры плавления разлагаются с образованием нитрилов и фосфорильных соединений:



Многие триалкокси-Ф. при нагревании претерпевают внутреннее алкилирование:



При нагревании эфиров фосфазоугольных к-т, имеющих хотя бы один атом хлора при атоме фосфора, происходит своеобразное расщепление с образованием изоцианатов фосфора:

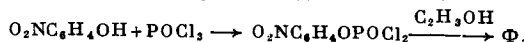


Последние служат исходными веществами для синтеза разнообразных фосфорорганических соединений, среди к-рых имеются пестициды, комплексообразователи, лекарственные вещества и др.

Лит.: Фосфазосоединения, под ред. А. В. Кирсанова, Киев, 1965. Э. Е. Ницантеев.

ФОСФАКОЛ (минтакол, миотизал, *n*-нитрофениловый эфир диэтилфосфорной кислоты) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, мол. вес 275,20 — желтоватая жидкость, d_{20}^{20} 1,274—1,280, n_D^{20} 1,506—1,510, мало растворим в воде, легко — в спирте, эфире, бензоле. Качественно Ф. может быть определен по появлению фиолетово-красной окраски при омылении Ф. в щелочной среде с последующей нейтрализацией и прибавлением р-ра FeCl_3 . Количественно Ф. определяют после его окисления KMnO_4 (в кислой среде), добавления восстанавливающего р-ра и р-ра $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, после чего фотоколориметрически определяют содержащееся в р-ре количество фосфора.

Ф. может быть получен след. способом:



Ф. обладает сильным антихолинэстеразным действием и применяется как миотич. и противоглаукоматозное средство.

Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960. Г. М. Бородин.

ФОСФАТАЗЫ (фосфогидролазы) — ферменты, катализирующие гидролиз эфиров фосфорной к-ты; относятся к классу гидролаз (см. Номенклатура и классификация ферментов); играют важную роль в различных процессах обмена веществ, в частности в обмене углеводов, липидов, нуклеиновых к-т и неорга-

нич. фосфора. В зависимости от химич. природы расщепляемого субстрата Ф. принято делить на фосфомоноэстеразы и фосфодиэстеразы.

К фосфомоноэстеразам относятся Ф., катализирующие расщепление моноэфиров фосфорной к-ты на соответствующий спирт и ортофосфат. Ферменты этой группы образуют подподкласс 3.1.3 и носят систематич. наименование гидролаз фосфомоноэфиров. В свою очередь, фосфомоноэстеразы делятся на специфич. и неспецифич. фосфомоноэстеразы. К специфич. фосфомоноэстеразам относятся ферменты, действие к-рых направлено преим. на один к.-л. субстрат. Неспецифич. фосфомоноэстеразы расщепляют обычно фосфоноэфиры различных спиртов, в том числе глицерина, сахаров, оксиаминокислот и др. соединений.

Примером специфич. фосфомоноэстеразы может служить гл. коз о-6-фосфатаза (систематич. наименование D-глюкозо-6-фосфат-фосфогидролаза, шифр 3.1.3.9), катализирующая гидролиз глюкозо-6-фосфата с образованием свободной глюкозы и ортофосфорной к-ты. Этот фермент, локализованный в печени животных, играет исключительно важную роль в обеспечении организма глюкозой за счет мобилизации печеночного гликогена, поскольку благодаря действию этого фермента образующийся из гликогена глюкозо-6-фосфат превращается в глюкозу, равносильную кровью по всему организму. В химич. отношении глюкозо-6-фосфатаза представляет собой, по-видимому, *липопротеид*, довольно прочно связанный с внутриклеточными структурами — микросомами; рН-оптимум фермента составляет 6,0—6,5.

К неспецифическим фосфомоноэстеразам относятся также *нуклеотидазы*, катализирующие гидролитическое расщепление нуклеозидмонофосфатов (см. *Нуклеотиды*) на нуклеозид и фосфорную к-ту; *фосфосерин-фосфатаза* (шифр 3.1.3.3), расщепляющая фосфосерин; *фосфопротеинфосфатаза* (шифр 3.1.3.16), отщепляющая фосфат от казеина и др. фосфопротеидов; *фосфатаза фосфорилазы а* (шифр 3.1.3.17) и др. ферменты.

Неспецифич. фосфомоноэстеразы, действуя на широкий круг субстратов, отличаются друг от друга оптимумом рН, в связи с чем их делят на кислые и щелочные. Кислая фосфатаза (шифр 3.1.3.2) имеет рН-оптимум 4,0—6,0. Она присутствует в тканях животных, растений и дрожжах. Кислая Ф., выделенная из предстательной железы человека, представляет собой белок со свойствами альбумина и интенсивным максимумом поглощения при 280 мкм, что указывает на наличие в молекуле этого фермента большого количества ароматич. аминокислот. Кислые Ф. выделены также из эритроцитов животных и из дрожжей, однако их физико-химич. свойства достаточно подробно не изучены. Щелочная фосфатаза (шифр 3.1.3.1) имеет оптимум рН 9,0—10,0. Этот фермент также присутствует в тканях животных и растений. Щелочная Ф., выделенная в высоко очищенном состоянии из почек телят, представляет собой белок с мол. в. 37 000. В состав каталитич. центра этой Ф., как и большинства других Ф., входит Zn , в связи с чем активность фермента подавляется комплексообразователями. Щелочная Ф. — весьма активный фермент: ее молекулярная активность (по β -глицерофосфату) составляет 10^5 мин^{-1} . Щелочные Ф., выделенные из разных источников, имеют различные свойства. Так, Ф. из слизи кишечника имеет мол. в. 60 000 и молекулярную активность $3,94 \cdot 10^5 \text{ мин}^{-1}$.

Неспецифич. Ф. играют важную роль в обмене веществ. Так, щелочная Ф. костной ткани способствует костеобразованию; в лактирующей молочной железе они способствуют секреции фосфора с материнским молоком; Ф. почечной ткани участвуют в поддержании баланса фосфора в организме, обеспечивая его секрецию с мочой.

Активность фосфомоноэстераз определяют по количеству фосфора, образующегося в процессе фер-

ментативного расщепления фосфорных эфиров, или по образующемуся свободному спирту. Эти методы особенно удобны при использовании хромогенных субстратов, в частности *n*-нитрофенилфосфата или фенолфталейнфосфата, поскольку образующиеся при их гидролизе продукты имеют собственную окраску, интенсивность к-рой может быть измерена колориметрич. или спектрофотометрич. методом. Определенные активности кислот и щелочной Ф. широко используется в клинич. условиях для диагностики рака, вследствие резкого повышения при этом активности щелочной Ф., и рака предстательной железы, при к-ром вследствие выхода содержащейся в ней кислоты Ф. в кровь активность Ф. в сыворотке увеличивается в несколько раз.

К фосфодиэстерам относится обширная группа Ф., катализирующих расщепление диэфиров фосфорной к-ты на фосфомоноэфир и спирт. Ферменты этой группы образуют подподкласс 3.1.4 и носят название гидролаз фосфодиэфиров. К их числу относятся нек-рые *нуклеазы*, катализирующие расщепление рибо- и дезоксирибонуклеиновых к-т, а также фосфодиэстеразы, действие к-рых направлено на различные фосфатиды, в частности фосфолипазы С и D (см. *Лецитиназы*).

Помимо ферментов, действующих на сложные эфиры фосфорной к-ты, к Ф. иногда относят группу ферментов, катализирующих расщепление ангидридов этой к-ты, в частности пиррофосфатазу (шифр 3.6.1.1.), расщепляющую неорганич. пиррофосфат; *аденозинтрифосфатазы*, катализирующие расщепление аденозинтрифосфорной к-ты (АТФ) и др. гидролазы, расщепляющие пиррофосфатную связь в различных нуклеоидиолифосфатах и динуклеотидах.

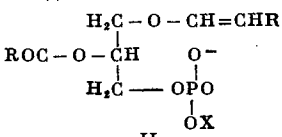
Лит.: Диксон М., Уэбб Э., Ферменты, пер. с англ., М., 1961; Нейландс Дж., Штумпф П., Очерки по химии ферментов, пер. с англ., М., 1958; Классификация и номенклатура ферментов, пер. с англ., М., 1962; Актуальные вопросы современной биохимии, т. 2, М., 1962, с. 220; The enzymes, ed. P. D. Boyer [a. o.], 2 ed., v. 4, 5, N. Y.—L., 1960—61. В. Б. Спиричев.

ФОСФАТИДЫ (фосфолипиды) — сложные *липиды*, являющиеся сложными эфирами фосфорной к-ты и *глицерина* или *сфингозина*, к-рые связаны эфирной или амидной связями с одним или несколькими остатками высших жирных к-т. В состав молекулы Ф., кроме того, могут входить *этанолламин*, *холин*, *серин*, *треонин* и *инозит*. В зависимости от природы спирта, лежащего в основе химич. структуры того или иного Ф., принято различать *глицерофосфатиды* (фосфоглицериды), являющиеся сложными эфирами глицерина, и *сфингофосфатиды* (фосфосфингозиды, *сфингомиелины*), в состав к-рых входит сфингозин.

В основе структуры глицерофосфатидов, образующих наиболее обширную группу Ф., лежит молекула т. наз. **фосфатидной кислоты**, представляющей собой сложный эфир глицерина (I). К основным глицерофосфатидам, являющимся производными фосфатидных кислот, относятся: **фосфатид этаноламина** (см. *Коламинфосфатиды* X=—CH₂CH₂NH₂); **фосфатидилхолин** [см. *Лецитины*, X=—CH₂CH₂N(CH₃)₃]; **фосфатидилсерин** [см. *Серинфосфатиды*, X=—CH₂CH(NH₂)COOH]; **фосфатидилтреонин** [см. *Треонинфосфатиды*, X=—CH(CH₃)CH(NH₂)COOH]; **фосфатидилглицерин**, в состав которого входит второй остаток глицерина [X=—CH₂CH(OH)CH₂(OH)]; **дифосфатидилглицерин** [кардиолипин, X=—CH₂CH(OH)·CH₂OPh₂OCH₂CH(OCOR)CH₂OCOR];

фосфатидилинозиты (*инозитфосфатиды*, X — остаток *инозита*).

К глицерофосфатидам близки в структурном отношении **ацетальфосфатиды** или **плазмалогены**, отличающиеся тем, что у них α-гидроксил глицерина связан не с жирной кислотой, а образует α,β-ненасыщенный ацеталь с соответствующим альдегидом (II).



II

Другую группу Ф. составляют **сфингофосфатиды**, представляющие собой сложные эфиры *сфингозина* и фосфорной к-ты, в к-рых аминогруппа сфингозина ацилирована остатком высшей жирной кислоты, а остаток фосфорной кислоты связан сложной эфирной связью с холином (см. *Сфингомиелины*).

Ф. обладают весьма своеобразными физико-химич. свойствами, выделяющими их из общего класса липидов. Молекула любого Ф. состоит из двух частей: гидрофильной «головы», образованной полярными остатками фосфорной к-ты и азотистого основания или спирта, и гидрофобного, липофильного «хвоста», образованного длинными алифатич. цепями остатков высших жирных к-т, благодаря чему Ф., подобно другим *липидам*, хорошо растворяются во многих органич. растворителях (хлороформе, бензоле, эфире и спиртах). В то же время наличие полярных группировок придает Ф. свойство к воде, в к-рой они легко образуют коллоидные растворы и мицеллярные структуры. Ф. обладают поверхностно-активными свойствами (легко образуют пленочные структуры и монослой на границе раздела сред), являются хорошими эмульгаторами и легко образуют комплексы с различными соединениями, в частности с белками (см. *Липопротеиды*).

Ф. входят в состав клеток и тканей всех живых существ. Особенно велико их содержание в нервной ткани (до 30% и более сухого вещества).

Ф. вместе с холестерином и белками участвуют в построении мембран клеток и субклеточных структур (ядер, митохондрий и др.), обуславливают избирательную проницаемость для различных соединений и участвуют в активном переносе веществ через эти мембраны.

Ф., входящие в состав липопротеидов крови, играют важную роль в транспорте жиров, жирных к-т и холестерина. Нарушение синтеза Ф. в организме ведет к развитию жирового перерождения печени. Ф., и прежде всего сфингомиелины, образующие сложную оболочку нервных волокон, играют важную роль в процессе проведения нервного импульса. Ключевым соединением, из к-рого образуются все Ф. при их биосинтезе в организме, является фосфатидная к-та. Важную роль в биосинтезе Ф. играют *цитидиновые коферменты*, переносящие на молекулу фосфатидной кислоты остатки этаноламина, холина или др. соединений, в результате чего образуются различные Ф.

Выделение Ф. из биологич. источников производят экстракцией органич. растворителями (чаще всего смесью хлороформа с метанолом). Разделение индивидуальных Ф. производят хроматографич. методами или фракционированием растворителями. Количественно Ф. после их выделения определяют по входящему в их состав фосфору. Кроме того, для определения индивидуальных Ф. предложены различные методы, основанные на определении входящих в эти Ф. соединений (*холина*, *сфингозина* и т. д.).

Лит.: Кеннеди Е. П., в кн.: Труды V Международного биохимического конгресса. Симпозиум 7, Биосинтез липидов, М., 1962, с. 105; Progr. Chem. Fats and oth. Lipids, 1952, 1, 70; 1965, 8, pt 1; H a n a h a n D. J., Lipide chemistry,

N. Y.—L., [1960]; Deuel H. J., The lipids, v. 1, N. Y.—L., 1951; Marinetti G. V., J. Lipid. Res., 1962, 3, № 1. В. Б. Спиричев.

ФОСФАТЫ — см. *Фосфорные кислоты и фосфаты*.

ФОСФАТЫ КОРМОВЫЕ — фосфаты кальция, применяемые для подкормки животных при недостатке фосфора и кальция в кормовом рационе (0,3—0,7% от веса последнего). Содержание фтора в Ф. к. не должно превышать 0,2%, не допускается наличие мышьяка и свинца (следы). В качестве Ф. к. применяют: обесфторенный фосфат, кормовой преципитат (дикальцийфосфат), трикальцийфосфат (из суперфосфата) и костяную муку. Обесфторенный фосфат получают обработкой природного фосфата, к-рому добавляют 2—3% кремнезема или фосфорной к-ты, парами воды при 1400—1500°. При этом происходит разрушение кристаллич. решетки фосфата и удаление фтора. Обесфторенный фосфат, полученный из апатитового концентрата, содержит ок. 38% P_2O_5 , растворимой в 0,4%-ной соляной к-те. Кормовой преципитат получают нейтрализацией термич. фосфорной к-ты измельченным известняком или мелом; содержит ок. 45% P_2O_5 . Трикальцийфосфат получают прокаливанием суперфосфата с целью удаления фтора и части серной к-ты; содержит ок. 34% P_2O_5 , растворимой в 0,4%-ной соляной к-те. Костяную муку получают измельчением обезжиренной и обесклеенной кости; содержит ок. 30% P_2O_5 .

Лит.: Вольфович С. И., Ионасс А. А., Реман Р. Е., Производство кормовых фосфатов, Ж. Всес. хим. с-ва, 1962, 7, № 5, 524; Вольфович С. И. [и др.], Гидротермическая переработка фосфатов на удобрения и кормовые средства, М.—Л., 1964. А. И. Шерешевский.

ФОСФИДЫ — соединения фосфора с металлами, а также с неметаллами более электроположительными, чем фосфор (В, Si, As и т. п.). Ф. получают многими методами, из к-рых важнейшими являются: 1) синтез из компонентов ($Me+P \rightarrow MeP$) при 600—1200°; 2) взаимодействие фосфорсодержащих реагентов с окислами ($MeO+PH_3 \rightarrow MeP+H_2O$); 3) действие фосфина на металлы или неметаллы ($Me+PH_3 \rightarrow MeP+H_2$); 4) осаждение из газовой фазы ($MeX+PH_3 \rightarrow MeP+HX$, где X — галоген).

Ф. щелочных металлов обычно имеют состав Me_3P и Me_2P_3 ; они бурно реагируют с водой и минеральными к-тами с выделением фосфина (разлагаются уже во влажном воздухе). Состав Ф. металлов подгруппы меди — Me_3P и MeP_2 ; эти Ф. термически неустойчивы. В химич. отношении низшие по содержанию фосфора Ф. устойчивее Ф. щелочных металлов (напр., Cu_3P не растворяется в HNO_3 даже при длительном кипячении). При высоких относительных содержаниях фосфора эти Ф. имеют полупроводниковые свойства (напр., CuP_2 , AgP_2). Полупроводниками являются и Ф. щелочноземельных металлов и Ф. металлов подгруппы цинка, их состав Me_3P_2 . Эти Ф. легко разлагаются водой и к-тами, в токе кислорода легко сгорают; сухой водород на них не действует, фтор действует уже при комнатной темп-ре, а хлор, бром и йод — только при нагревании. Нек-рые физич. свойства Ф. металлов I и II гр. периодич. системы приведены в табл. 1.

Ф. переходных металлов, а также Ф. лантанидов и актиноидов по физич. свойствам близки либо к полупроводникам (VP, NbP, TaP, CrP, MoP, WP, MnP), либо к металлам (TiP, ZrP, HfP). В химич. отношении Ф. переходных металлов относительно устойчивы, причем их химич. стойкость понижается с уменьшением содержания в них фосфора. Так, TiP и другие монофосфиды металлов IV гр. даже при длительном кипячении не растворяются в конц. HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , $HClO_4$, слабо подвержены действию щелочей; растворяются при нагревании в царской водке и на холоду в смеси HF и HNO_3 . Монофосфиды

Таблица 1. Физические свойства фосфидов переходных металлов

Фосфид	Кристаллич. структура	Плотн., г/см ³	Т. пл., °C	Теплота образования $-\Delta H_{298}^{\circ}$, ккал/моль
Li_3P	Гексаг.	1,43	—	—
Na_3P	—	2,0	650	—
Cu_3P	Гексаг.	7,147	(с разл.) 1050	32,0
CuP_2	—	4,202	(с разл.)	28,6
Sb_3P_2	Кубич. о. ц.*	2,055	—	—
Mg_3P_2	Кубич. о. ц.	1,88	—	128
Zn_3P_2	Тетраг.	5,54	—	55,03
Cd_3P_2	Тетраг.	5,6	—	27,4

* О. ц. — объемноцентрированная.

металлов V гр. (VP, NbP, TaP) не растворяются в разб. минеральных к-тах, а в конц. азотной к-те и царской водке растворяются неполностью даже при длительном кипячении. Высокой химич. стойкостью обладают также Ф. хрома, железа и марганца. Все Ф. переходных металлов полностью разрушаются при сплавлении с Na_2O_2 и NaOH. Нек-рые физич. свойства Ф. переходных металлов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Физические свойства фосфидов переходных металлов

Фосфид	Кристаллич. структура	Плотн., г/см ³	Т. пл., °C	Теплота образования $-\Delta H_{298}^{\circ}$, ккал/моль
Ti_3P	Тетраг.	4,04	—	—
TiP	Гексаг.	4,27	1580 (разл.)	63,4
$\alpha-ZrP$	Кубич. г. ц.*	5,43	—	—
$\beta-ZrP$	Гексаг.	5,57	—	—
HfP	Гексаг.	9,78	—	—
VP	Гексаг.	5,00	1320 (разл.)	—
$\beta-NbP$	Тетраг.	6,54	1730 (разл.)	—
$\beta-TaP$	Тетраг.	11,15	1660 (разл.)	—
Cr_3P	Тетраг.	6,51	—	—
CrP	Ромбич.	5,49	1600	—
MoP	Гексаг.	7,50	1480 (разл.)	—
WP	Ромбич.	12,40	1450 (разл.)	—
MnP	Ромбич.	5,34	1230 (разл.)	—
Fe_3P	Тетраг.	7,21	1200 (разл.)	39,2
Fe_2P	Гексаг.	6,90	1365	38,5
FeP	Ромбич.	6,24	—	29,0
Co_3P	Ромбич.	5,12	—	42,0
Co_2P	Ромбич.	7,55	1386	46,9
Ni_3P	Тетраг.	7,66	1100 (разл.)	52,4
$Ni_{12}P_5$	Тетраг.	7,64	1115	96,0
Ni_2P	Гексаг.	7,33	1100	44,0
LaP	Кубич. г. ц.	5,18	—	—
$ThP_{0,75}$	Кубич. г. ц.	6,96	—	—
Th_2P_4	Кубич. о. ц.**	8,59	—	—
UP	Кубич. о. ц.	9,68	—	—
U_2P_4	Кубич. о. ц.	9,83	—	—
PuP	Кубич. г. ц.	10,18	—	—

* Г. ц. — гранецентрированная. ** О. ц. — объемноцентрированная.

Ф. неметаллов и т. наз. полуметаллов представляют собой ковалентные соединения и являются либо диэлектриками, либо полупроводниками. В III группе периодич. системы химич. устойчивость уменьшается от BP к AlP, GaP, InP (а TiP при обычных

условиях вообще не образуется). Ширина запрещенной зоны уменьшается при переходе от ВР к In Р. Фосфид бора ВР устойчив на воздухе до 1000°, не растворяется ни в одном из известных растворителей, при 300—600° активно взаимодействует с чистым кислородом, с парами серы (с образованием сульфидов), разлагается парами воды, сероводородом (с образованием В₂S₃ и РН₃), в хлоре воспламеняется на холоду.

Ф. элементов IV гр. (Si, Ge, Sn, Pb) и V гр. периодич. системы (As, Sb) в химич. отношении нестойки. С кремнием фосфор образует Si₂P и SiP, с германием GeP, с оловом Sn₄P₃ и Sn₃P₄, со свинцом Pb₃P₂, с мышьяком AsP, с сурьмой SbP, Ф. висмута пока не обнаружены. Нек-рые физич. свойства этих Ф. приведены в табл. 3.

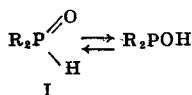
Таблица 3. Физические свойства фосфидов неметаллов и «полуметаллов»

Фосфид	Кристаллич. структура	Плотн., г/см ³	Т. пл., °C	Теплота образования —ΔH _{298°} , ккал/моль
ВР	Кубич.	2,97	>2000 (разл.)	49
AsP	Кубич.	2,77	2000 (разл.)	10
GeP	Кубич.	4,10	1467	14,35
InP	Кубич.	4,74	1070	—
SiP	—	—	1140 (разл.)	15,0
AsP	Ромбич.	4,1	750 (разл.)	—

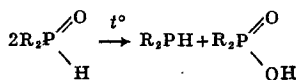
Наибольшее значение имеет использование ряда Ф. как полупроводниковых материалов, особенно Ф. галлия, индия (их часто получают в виде монокристаллов) и их твердых р-ров, а также легированного Ф. бора — для датчиков эдс Холла, полупроводниковых тетродов (спейсисторов), приемников ИК-излучения, рабочих тел квантовых генераторов. Ф. меди используют для пайки латуни (вместо серебряного припоя), Ф. никеля и др. — для создания износостойких покрытий на деталях машин. Ф., легко разлагающиеся водой с выделением фосфинов (Ф. Al, Mg, Ca), могут быть использованы для обеззараживания зернохранилищ и др. подобных целей; разложение Ф. с выделением самовоспламеняющихся на воздухе фосфинов позволяет также использовать их для специальных сигнальных средств в пиротехнике.

Лит.: Самсонов Г. В., Верейкина Л. Л., Фосфиды, Киев, 1961; Везер В.-Дж., Фосфор и его соединения, пер. с англ., М., 1962; Rundqvist S., Arkiv kemi, 1962, 20, 67; Самсонов Г. В., Ж. структурн. химии, 1963, 4, № 3, 397; Горюнова Н. А., Химия алмазоподобных полупроводников, Л., 1963; Ripley R. L. J., Less-Common Metals, 1962, 4, № 6, 496; Aronsson B., Lundström T., Rundqvist S., Borides, silicides and phosphides, L.—N. Y., 1965. Г. В. Самсонов.

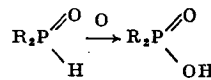
ФОСФИНИСТЫЕ КИСЛОТЫ [окиси диалкил-(арил)фосфинов] — существуют в виде смеси двух таутомерных форм:



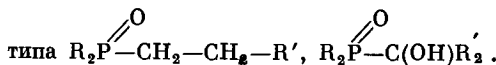
Это равновесие сильно смещено в сторону формы I, в связи с чем Ф. к. не титруются щелочами. Соли Ф. к. можно получить, действуя на них щелочными металлами или алкоболятами. Ф. к. при нагревании диспропорционируются во вторичные фосфины и фосфиновые к-ты:



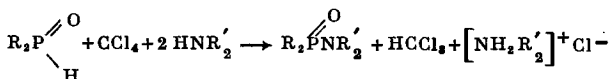
Азотная к-та, перекись водорода окисляют Ф. к. до фосфиновых к-т:



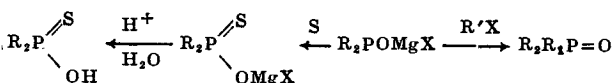
Действием хлора или хлористого сульфурла Ф. к. превращаются в хлорангидриды фосфиновых к-т. Ф. к. присоединяются к кратным связям олефинов и кетонов с образованием третичных фосфиноксидов



Ф. к. реагируют с четыреххлористым углеродом и вторичными аминами (метод синтеза амидов фосфиновых кислот):



Соли Ф. к. реагируют с алкилгалогенидами с образованием окисей третич. фосфинов и с серой, давая диалкилтиофосфиновые кислоты:



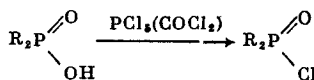
Ф. к. синтезируют взаимодействием диалкилфосфитов или их солей с реактивами Гриньяра, осторожным окислением диалкил(арил)фосфинов или тетраалкил(арил)дифосфинов и восстановлением галогенангидридов фосфиновых к-т. Хлорангидриды Ф. к. синтезируют взаимодействием фосфора с алкил- или арилгалогенидами или действием хлористого водорода на амиды Ф. к.; алкоболизом хлорангидридов и амидов Ф. к. могут быть получены эфиры Ф. к.

Лит.: Houben-Weyl, Bd 12, Organische Phosphorverbindungen, Tl 1, Stuttgart, 1963, S. 194.

Э. Е. Нифантьев.

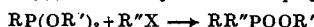
ФОСФИНОВЫЕ КИСЛОТЫ — $\text{RR}'\text{P} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{—OH} \end{array}$ — од-

ноосновные к-ты с константами диссоциации $\approx 10^{-3}$. Ф. к. с пятихлористым фосфором или фосгеном легко образуют хлорангидриды:

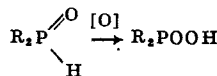
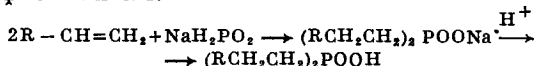


Хлорангидриды Ф. к. можно превратить в амиды, эфиры и тиоэфиры и др.

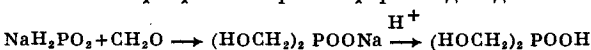
Эфиры Ф. к. удобно получать по Арбузова реакции:



Синтезируют Ф. к. присоединением олефинов к фосфорноватистой к-те или ее солям и окислением фосфинистых к-т:

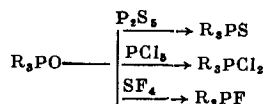


Диметилфосфиновая к-та образуется взаимодействием гипофосфита натрия с формальдегидом:

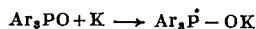


Лит.: Houben-Weyl, Bd 12, Organische Phosphorverbindungen, Tl 1, Stuttgart, 1963. Э. Е. Нифантьев.

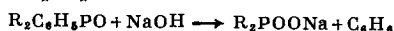
ФОСФИНОКСИДЫ И ФОСФИНТИОКСИДЫ ТРЕТИЧНЫЕ (окиси и тиоокиси третичных фосфинов) R_3PO и R_3PS — бесцветные жидкости или кристаллы, растворимые в обычных органич. растворителях, простейшие — хорошо растворимы в воде; образуют устойчивые комплексы с солями тяжелых металлов и с сильными к-тами и неустойчивые соединения с водой; фосфинооксиды (Фo.) обменивают атом кислорода на серу или на два атома галогена:



Калий образует с триарилфосфинооксидами фосфилы калия:

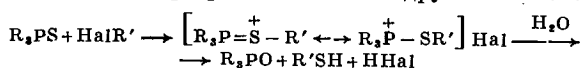


Триарил- и арилалкилфосфинооксиды легко реагируют с едким натром, образуя ароматич. углеводороды и соли фосфиновой к-ты:

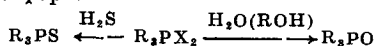


Фo. восстанавливаются до третичных фосфинов кремневодородами; фосфинтиооксиды (Фт.) восстанавливаются легче, причем в этой реакции можно использовать обычные менее активные восстановители. Фт. окисляются до Фo.

Фт. можно превратить в Фo. и другим способом:



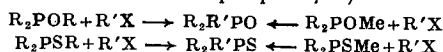
Фo. и Фт. синтезируют из триалкил(или арил)дигалогенофосфора:



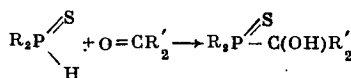
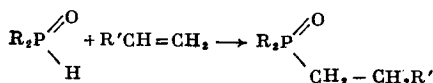
из третичных фосфинов:



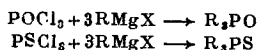
из фосфинитов и тиофосфинитов (см. Арбузова реакция и Мизаэлиса — Беккера реакция):



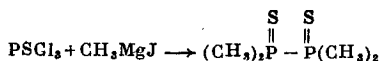
из фосфинистых и тиофосфинистых к-т и олефинов или карбонильных соединений:



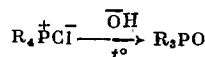
из хлорокиси и тиохлорокиси фосфора и металлоорганич. соединений:



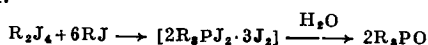
тиохлорокись фосфора в ряде случаев вступает в эту реакцию аномально:



Фo. получают щелочной обработкой фосфониевых солей:



Фo. получают также алкилированием двуокисного фосфора:

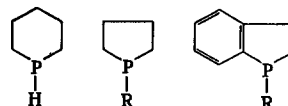


Фo. — эффективные экстрагенты ряда металлов, достоинствами их являются высокие коэфф. распределения и большая гидролитич. устойчивость. Нек-рые Фo. используют как мономеры, катализаторы и т. д. Фт. могут быть использованы как присадки к маслам.

Лит.: Химия и применение фосфорорганических соединений, М., 1962, с. 180, 247, 272, 329; H o u s e n - W e y l, Bd 12, Organische Phosphor-Verbindungen, Tl 1, Stuttgart, 1963.

Э. Е. Нифантьев.

ФОСФИНЫ — органические производные фосфористого водорода PH_3 (фосфина); различают Ф. первичные RPH_2 , вторичные R_2PH и третичные R_3P . Кроме того, известны дифосфины типа R_2P-PR_2 , трифосфины $R_2P-(R)P-PR_2$, циклич. Ф. с несколькими атомами фосфора в цикле, а также разнообразные гетероциклич. соединения, в к-рых атом фосфора является одним из звеньев кольца, напр.:



Ф. — бесцветные вещества (газообразные, жидкие и твердые), с характерным неприятным запахом, хорошо растворимые в органич. растворителях и ограничено — в воде. Константы нек-рых Ф. приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

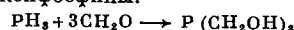
R	Темп-ры кипения, °C		
	RPH_2	R_2PH	R_3P
CH_3	-17,1	21	38,4
CF_3	-25,5	1	17,3
C_2H_5	25/748 мм	85	127,5
C_6H_5	160	280	—
$CH_2=CH$	—	—	116,6
$CF_2=CF$	—	—	99-101

Таблица 2

Фосфины	Теплота (ккал/моль)			Энергия св-за (C—P), ккал/моль	Дипольный момент, D
	горения	образования	испарения		
$(CH_3)_3P$. . .	763,2 ± 1,1	30,1	6,92	65,3	1,192
$(C_2H_5)_3P$. . .	1237,6 ± 2,4	42,8	6,45	66,7	1,840
$(C_6H_5)_3P$. . .	2469,1 ± 2,3	-54,3	17,0	71,3	1,460

Ф. значительно менее основны, чем амины; как и в случае последних, основность возрастает при переходе от первичных к третичным. Из-за значительно большего размера атома фосфора, чем азота, Ф. более нуклеофильны, чем соответствующие им амины. Ф. легко окисляются (нижние члены жирного ряда самовозгораются на воздухе) и образуют соответствующие окиси или кислоты. С серой Ф. дают тиоокиси. Действием галогенов, фосгена, хлористого сульфурла и нек-рых других галогенангидридов первичные и вторичные Ф. превращаются в хлорфосфины $RPCL_2$ или R_2PCL .

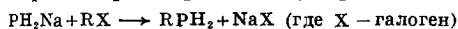
Ф. образуют аддукты с солями тяжелых металлов (Co, Ni, Fe и др.), с сероуглеродом, бороводородами (BH_3 и др.), иодистоводородной к-той ($R_2PH \cdot HI$, $R_3P \cdot HI$); последняя реакция используется для разделения первичных, вторичных и третичных Ф. PH_3 , первичные и вторичные Ф. с альдегидами и кетонами образуют α-оксифосфины:



Последние могут быть использованы, в частности, для получения фосфорсодержащих полимеров. PH_3 ,

первичные и вторичные Ф. легко дают со щелочными металлами соответствующие фосфиды PH_2Me , RPHMe_2 и т. д. При пропускании PH_3 через дуговой разряд угольных электродов образуется очень нестойкий фосфорный аналог синильной кислоты HSP , газ с т. кип. $-124 \pm 2^\circ$.

Ф. обычно получают восстановлением галогенофосфинов литий-алюминий гидридом и алкилированием фосфидов щелочных металлов в жидком аммиаке или инертных растворителях (петролейный эфир):



Аналогичным образом получают β-оксиптилофосфины:



Третичные Ф. получают действием металлоорганических соединений на треххлористый фосфор или алкилхлорфосфины. Низшие члены Ф. жирного ряда ядовиты; по характеру действия напоминают PH_3 .

Лит.: П л е ц В. М., Органические соединения фосфора, М., 1940; M a i e r L., Preparation and properties of primary, secondary and tertiary phosphines, Monsanto Res., 1965.

Р. Н. Стерлин.

ФОСФОКИНАЗЫ — ферменты, осуществляющие перенос остатка фосфорной к-ты от аденозинтрифосфорной к-ты — АТФ (см. *Аденозинфосфорные кислоты*) — на какой-либо акцептор. Название «фосфокиназы» не находится в соответствии с правилами номенклатуры и классификации ферментов, к-рые рекомендуют для этой группы ферментов пользоваться названием «киназы» с добавлением названия субстрата реакции, напр. «пируваткиназа». Вместе с фосфомутазами Ф. относятся к *фосфотрансферазам* и входят в подкласс 2.7.

Ф. образуют большую группу ферментов, присутствующих во всех живых клетках. Катализируемые Ф. реакции *фосфорилирования* углеводов, спиртов, аминокислот, аминокислот, нуклеозидов и др. соединений играют важную роль в обмене *углеводов, белков, липидов и нуклеиновых кислот*, а также в синтезе нек-рых *коферментов*. Другая группа Ф., осуществляющие перенос макроэргич. фосфата между богатыми энергией фосфорилированными соединениями (ацил-, енол- и амидифосфатами), играет важную роль в процессах образования и накопления энергии в живых тканях в форме АТФ.

Все известные Ф. активны только в присутствии ионов Mg^{2+} , к-рые иногда м. б. заменены ионами Mn^{2+} . Механизм реакции, катализируемой Ф., включает нуклеофильную атаку молекулы акцептора по концевому атому фосфора АТФ. По современным представлениям, в ходе ферментативной реакции молекулы АТФ и акцептора располагаются на поверхности фермента таким образом, чтобы атом кислорода акцептора оказался в позиции, благоприятствующей непосредственному взаимодействию с атомом фосфора переносимой фосфорильной группировки.

Определение активности Ф. производится химич., фотометрич. и манометрич. методами.

Ф., количество к-рых достигает 50, делят в соответствии с типом акцептора фосфата на след. группы:

1) Ф., осуществляющие перенос фосфата от АТФ на спиртовую группу акцептора (подподкласс 2.7.1). К этой группе относятся такие ферменты *гликолиза*, как *гексокиназа* (шифр 2.7.1.1), *фруктокиназа* (шифр 2.7.1.4), *пируваткиназа* (шифр 2.7.1.40), *пиродоксалькиназа* (шифр 2.7.1.35), *рибофлавинкиназа* (шифр 2.7.1.26), *холинкиназа* (шифр 2.7.1.32) и др.

2) Ф., катализирующие перенос фосфата между АТФ и акцептором с карбоксильной группой (подкласс 2.7.2). Важнейшим ферментом этой группы

является *фосфоглицераткиназа* (шифр 2.7.2.3); к этой же группе ферментов относятся *ацетаткиназа* (шифр 2.7.2.11), *карбаматкиназа* (шифр 2.7.2.2) и др.

3) Ф., осуществляющие перенос остатка фосфорной к-ты между АТФ и соединениями с азотистой группой в роли акцептора (подподкласс 2.7.3). Из этих ферментов важнейшим является *креатинкиназа* (шифр 2.7.3.2), к этой же группе относится *аргининкиназа* (шифр 2.7.3.3).

4) Ф., осуществляющие обмен макроэргич. фосфатных групп между различными фосфорилированными нуклеотидами (подподкласс 2.7.4). Примером ферментов этой группы может служить *аденилаткиназа* (шифр 2.7.4.3), широко распространенная в мышечной ткани животных; ее роль состоит в мобилизации дополнительных энергетич. резервов в период усиленной мышечной работы за счет образования из двух молекул АДФ одной молекулы АТФ.

Лит.: Нейландс Дж., Штумпф П., Очерки по химии ферментов, пер. с англ., М., 1958; Диксон М., Уэбб Э., Ферменты, пер. с англ., М., 1961; The enzymes, ed. by P. D. Boyer [a. o.], v. 8, 2 ed., N. Y.—L., 1962; Comprehensive biochemistry, ed. M. Florkin, E. Stoltz, v. 15, N. Y.—[a. o.], 1964, p. 200.

В. Б. Спиринчев.

ФОСФОЛИПИДЫ — см. *Фосфатиды*.

ФОСФОМУТАЗЫ — ферменты, катализирующие реакции изомеризации нек-рых природных соединений с переносом остатка фосфорной к-ты от одного атома углерода к другому; относятся к *трансферазам* (см. *Номенклатура и классификация ферментов*). Из числа Ф. наиболее известны *фосфоглюкомутаза* (шифр 2.7.5.1), катализирующая обратимую реакцию изомеризации глюкозо-1-фосфата в глюкозо-6-фосфат, а также *фосфоглицеромутаза* (шифр 2.7.5.3), катализирующая аналогичную реакцию взаимопревращения D-3-фосфоглицериновой к-ты в D-2-фосфоглицериновую к-ту.

Кристаллич. *фосфоглюкомутаза* из мышц кролика — белок, м. в. 62 000—74 000. В состав активного каталитич. центра этой Ф. входит остаток *серина*, оксигруппа к-рого непосредственно участвует в переносе остатка фосфорной к-ты, подвергаясь промежуточному фосфорилированию. Последовательность расположения аминокислотных остатков в активном центре фермента: -тре.-ал.-сер.-фосфо-гис.-асп. (или асп.- NH_2); рН-оптимум фермента 7,5; активатором фосфоглюкомутазы является Mg^{2+} . *Мизаэлиса константа* для этого катиона составляет $5 \cdot 10^{-3}$ М, молекулярная активность фермента $5 \cdot 10^4$ /мин. Ингибиторами фосфоглюкомутазы являются *n*-хлормеркурибензоат и ионы тяжелых металлов (Zn, Cu), что указывает на важную роль SH-групп в поддержании каталитич. активности фермента; металло-связывающие агенты (гистидин, 8-оксихинолин и дифенилдитиокарбамат) активируют фосфоглюкомутазу.

Фосфоглицеромутаза выделена в кристаллич. виде из различных источников. Фермент, выделенный из мышечной ткани, — белок, м. в. $57\,000 \pm 2\,000$, из дрожжей — м. в. 112 000. Фосфоглицеромутаза (в отличие от фосфоглюкомутазы) не требует для своей активации Mg^{2+} или др. ионов; рН-оптимум фермента, выделенного из мышц или из дрожжей, находится при 5,9. Такие реагенты на SH-группы, как *n*-хлормеркурибензоат, ионы тяжелых металлов и F^- подавляют активность фосфоглицеромутазы.

Механизм катализируемых Ф. реакций состоит в межмолекулярном переносе остатка фосфорной к-ты, осуществляемом при участии соответствующих дифосфатов, выполняющих в этих реакциях роль коферментов; напр., об обратимом превращении 3-фосфоглицериновой к-ты в 2-фосфоглицериновую к-ту см. *Коферменты*.

Ф. играют важную роль в обмене углеводов, являясь звеньями в цепи анаэробного расщепления *глюкозы* (см. *Гликолиз*). Кроме того, фосфоглюкомутаза принадлежит важная роль в синтезе *глюкогена*. Ф. широко распространены в природе и присутствуют практически во всех животных и растительных тканях, а также у многих микроорганизмов.

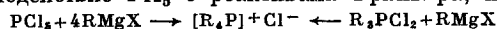
Лит.: Фердман Д. Л., Биохимия, М., 1959; Comprehensive biochemistry, ed. M. Florin, E. Stotz, v. 15, N. Y. — [a. o.], 1964, p. 212. В. Б. Спиринчев.

ФОСФОНИЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ — ионного характера соединения общей формулы $[R_4P]^+X^-$ (где R — водород, алкильная или арильная группа, X-анион). Ф. с. относятся к классу *ониевых соединений*. В Ф. с. атом фосфора находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Тетраэдрич. расположение заместителей подтверждается существованием оптич. изомеров у Ф. с.

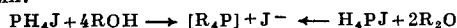
Простейшими представителями Ф. с. являются соли фосфония $H_4P^+X^-$. Т. к. PH_3 очень слабое основание, он образует соли только с сильными кислотами (хлорной и галогеноводородными). В водных р-рах соли фосфония легко гидролизуются с выделением PH_3 . Перхлорат фосфония при нагревании разлагается со взрывом; сухие соли $H_4P^+X^-$ при нагревании легко

диссоциируют по схеме: $H_4P^+X^- \rightarrow PH_3 + HX$, их термич. устойчивость возрастает в ряду $X=Cl, Br, J$.

По числу органич. радикалов, связанных с атомом фосфора, различают первичные, вторичные, третичные и четвертичные Ф. с. Первичные и вторичные Ф. с. в водных р-рах неустойчивы. Наибольший интерес представляют четвертичные Ф. с. Общий способ их получения состоит во взаимодействии третичных фосфинов с алкилгалогенидами: $R_3P + RX \rightarrow [R_4P]^+X^-$. В реакцию легче вступают алкилиодиды, труднее — бромиды и хлориды. При реакции с ω -хлорзамещенными к-тами образуются фосфорные аналоги *бетаинов*, напр. $(C_6H_5)_3P + ClCH_2COOH \rightarrow (C_6H_5)_3P^+CH_2COO^-$. Арилгалогениды реагируют с третичными фосфинами только в присутствии $AlCl_3$. Из других методов синтеза заслуживают внимания взаимодействие PX_5 с реактивами Гриньяра, напр.:



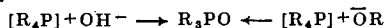
реакция иодистого фосфония со спиртами и простыми эфирами:



присоединение фосфина к альдегидам в присутствии хлористого водорода:



и нек-рые другие реакции. При обработке солей четвертичных Ф. с. влажной окисью серебра образуются гидроокиси четвертичных Ф. с., являющиеся сильными основаниями. При нагревании четвертичные Ф. с. разлагаются, образуя R_3P , RX и побочные продукты. Гидроокиси и алкоколаты четвертичных Ф. с. при нагревании гладко превращаются в окиси третичных фосфинов:

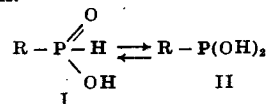


Легкость расщепления уменьшается в ряду: $C_6H_5CH_2 > C_6H_5 > CH_3 > C_6H_5CH_2CH_2 > C_2H_5 >$ высшие алкилы. Расщепление $[R_4P]^+OH^-$ протекает стереоспецифично. При действии литийорганич. соединений на четвертичные Ф. с. типа $[(C_6H_5)_3PCH_2R_2]^+X^-$ образуются фосфинометилены $(C_6H_5)_3P=CR_2$, относящиеся к классу *илидов*, к-рые используют для получения олефинов заданного строения по *Виттига реакции*. Ароматич. четвертичные Ф. с. вступают в реакции электрофильного замещения.

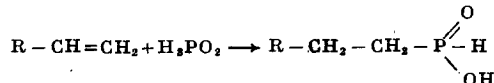
Четвертичные Ф. с. — поверхностно-активные вещества и могут применяться как эмульгаторы, отдель-

ные представители обладают инсектицидными свойствами; $(C_6H_5)_4P^+B^-$ служит реактивом на никель. Лит.: Houben-Weyl, Bd 12, Organische Phosphorverbindungen, Tl 1, Stuttgart, 1963. К. А. Вилевич.

ФОСФОНИСТЫЕ КИСЛОТЫ [моноалкил(арил)фосфинистые кислоты] — существуют в двух таутомерных формах:

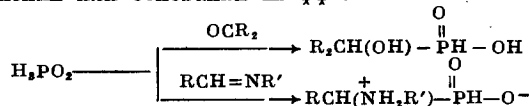


Таутомерное равновесие сильно смещено в сторону формы I, в связи с чем Ф. к. являются одноосновными к-тами. Ф. к. получают присоединением гипохлористой к-ты (или ее солей) к олефинам в присутствии перекисей:

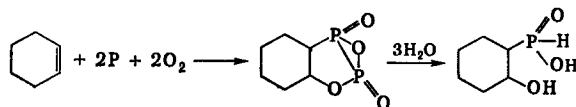


окислением первичных фосфинов и гидролизом алкил(арил)дихлорфосфинов и др. производных фосфонистых к-т.

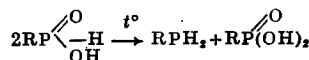
α -окисалкил Ф. к. и β -аминоалкил Ф. к. синтезируют из гипохлористой к-ты и карбонильных соединений или оснований Шиффа:



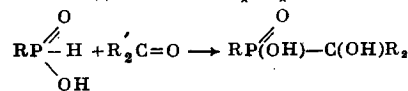
β -окисалкил Ф. к. получают взаимодействием ненасыщенных углеводородов с фосфором и кислородом:



Ф. к. при нагревании диспропорционируются в первичные фосфины и фосфоновые к-ты:

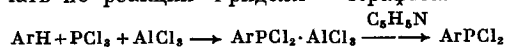


Хлорной и хлористой ртутью, двуокисью серы и др. Ф. к. окисляются до фосфоновых к-т, при восстановлении они превращаются в первичные фосфины. С PCl_3 Ф. к. или их соли образуют алкил(арил)дихлорфосфины $RP(Cl)_2$; PCl_5 , SO_2Cl_2 превращают Ф. к. в дихлорангидриды фосфоновых к-т: $RP(O)Cl_2$. Кетоны с Ф. к. дают α -оксифосфиновые к-ты:



Ф. к. легко этерифицируются спиртами в условиях азеотропной отгонки воды с образованием моноалкиловых эфиров. Их можно получить также из $RP(Cl)_2$ действием спиртов и третичных аминов; с удвоенным количеством аминов образуются диалкиловые, средние, эфиры.

Хлорангидриды Ф. к. синтезируют алкилированием фосфора хлористыми алкилами, взаимодействием Ф. к. или их солей с PCl_3 и расщеплением амидов Ф. к. хлористым водородом. Арилдихлорфосфины удобно получать по реакции Фриделя — Крафта:



Ф. к. и их производные — важные полупродукты синтеза многих *фосфорорганических соединений*, в их

числе физиологически активные вещества и фосфор-содержащие полимеры.

Lit.: Houben-Weyl, Bd 12, Organische Phosphor-Verbindungen, Tl 1, Stuttgart, 1963, S. 302. Э. Е. Нифантьев.

ФОСФОНИТРИЛХЛОРИДЫ (хлорфосфазены) — соединения, содержащие группы $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ -\text{P}-\text{N}- \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$.

Известны линейные и циклич. Ф. Общая формула для Ф. $(\text{PNCl}_2)_n$, причем для циклич. гомологов (1-циклич. тример) $n \geq 3$, а для линейных $n \geq 1$.

Линейные гомологи Ф. — подвижные или вязкие, весьма реакционноспособные жидкости; линейные Ф. мало изучены.

Из циклических гомологов Ф. наиболее хорошо изучены тример и тетрамер — бесцветные кристаллич. малополярные и хорошо растворимые в органич. растворителях соединения. Тример (гексахлортрифосфазен) — неорганич. аналог бензола; стабильное вещество, перегоняется с водяным паром без разложения, что связано с ароматич. характером фосфонитрильных циклов (см. *Ароматические системы*).

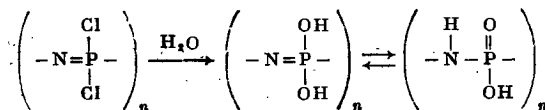
Некие физич. свойства циклич. Ф. приведены в таблице.

Величина n в формуле $(\text{PNCl}_2)_n$	Плотн., г/см ³	Т. пл., °C	Т. кип., °C (при 13 мм рт. ст.)
3	1.99	114	127 (256,5)*
4	2.18	123,5	188 (328,5)*
5	2.02	41	223—224
6	1.96	91	261—263
7	1.89	—18	289—294
8	1.99	57—58	

* В скобках приведены значения темп-ры кипения при 760 мм рт. ст.

Возможны две схемы нуклеофильного замещения Ф. Сильные нуклеофильные агенты, напр. сильные амины, приводят к увеличению электронной плотности на атоме фосфора, к-рому присоединен заместитель, и атака следующей нуклеофильной частицы направлена уже на другой атом фосфора, т. е. происходит непарное замещение атомов хлора в Ф. Наоборот, уменьшение электронной плотности на атоме фосфора в продукте замещения приводит к преимущественно парному замещению атомов хлора в Ф., что наблюдается, напр., при действии на тример Ф. фторсульфината калия $\text{K}_2\text{SO}_2\text{F}$, приводящем к образованию фосфонитрилхлорфторидов и фосфонитрилфторидов. Порядок присоединения заместителей определяется также стерическими факторами.

Гидролиз циклич. Ф. приводит к образованию имидофосфорных и фосфонитрильных к-т, существующих в двух таутомерных формах:

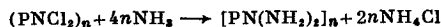
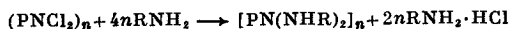


Тетрамер гидролизует легче, чем тример; еще легче гидролизуются фосфонитрильбромиды и фосфонитрилфториды. Реакция ускоряется в присутствии полярного растворителя, щелочи или третичного амина. Полный гидролиз Ф. в жестких условиях приводит к образованию аммиака и фосфатов.

Циклич. Ф. легко реагируют со спиртами и при нагревании с одно-

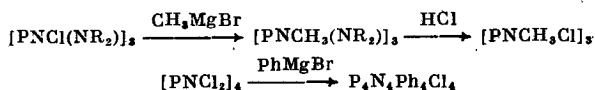
атомными фенолами (в присутствии третичных аминов), а также с алкоголями и фенолятами с образованием эфиров фосфонитрильных к-т типа II. При взаимодействии Ф. с двухатомными фенолами или их фенолятами образуются термостойкие и огнестойкие полимеры — полидиоксиарилени-фосфонитрилаты.

Лучше всего изучены реакции Ф. с аминами и аммиаком:



Полностью замещенный Ф. — гексааминотрифосфонитрил $[\text{PN}(\text{NH}_2)_2]_3$ образуется лишь при обработке тримера жидким аммиаком. При нагревании это соединение конденсируется с выделением аммиака и образованием полимеров.

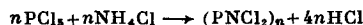
Алкилирование или арилирование циклич. тримера Ф. при действии реактива Гриньяра происходит с большим трудом и значительно облегчается, если у атома фосфора есть электроположительный заместитель, напр. остаток амина. При этом остальные атомы хлора можно легко заместить на метил действием метилмагнийбромида и затем обработкой продукта хлористым водородом заменить остатки аминов опять на атомы хлора:



Неполные фенильные замещенные Ф. могут быть получены и по Фриделя — Крафта реакции действием на Ф. бензолом в присутствии AlCl_3 .

Ф. обладает слабыми электродонорными свойствами. Так, тример Ф. образует соединения присоединения с SO_3 состава $(\text{PNCl}_2)_3 \cdot 3\text{SO}_3$, а также с двуокисью азота и хлорной к-той.

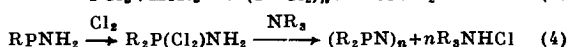
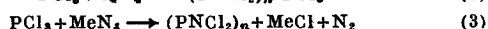
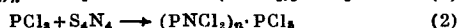
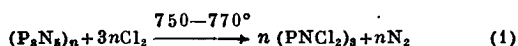
Промышленный и наиболее общий из препаративных методов синтеза Ф. — частичный аммонолиз PCl_5 хлористым аммонием, к-рый обычно берут в нек-ром избытке:



Эта реакция осуществляется при нагревании смеси исходных соединений в растворителе (хлорбензол или *сильм*-тетрахлорэтан) при 125—140° или без него при 145—165°. Образующуюся смесь различных циклич. и линейных гомологов Ф. (выход до 90—96%) разделяют затем вакуумдистилляцией, кристаллизацией, переосаждением, перегонкой с водяным паром, хроматографическими и другими методами. Помимо линейных маслообразных гомологов ($n=10-15$), обычно получают и циклич. — 30—35% тримера и 8—14% тетрамера Ф., однако, изменяя условия синтеза, можно получить отдельные гомологи Ф. с более высоким выходом.

Аналогичным образом при взаимодействии избытка NH_4Br с PBBr_3 получают фосфонитрильбромиды $(\text{PNBr}_2)_n$ или фосфонитрилхлорбромиды $\text{P}_n\text{N}_n\text{Cl}_{n-x}\text{Br}_x$, а при употреблении PhPCl_4 или Ph_2PCl_3 — соответствующие фенильные замещенные $(\text{PNClPh})_n$ и $(\text{PNPh}_2)_n$. Ф. и другие фосфазены могут быть синтезированы многими другими путями, напр. хлорированием при высоких темп-рах нитридов фосфора (1) с выходом тримера Ф. до 70%, взаимодействием PCl_3 с тетранитридом серы (2) или азидами щелочных металлов MeN_3 (3), хлорированием при низких темп-рах амидов трехвалентного фосфора с последующим дегидрогалогенированием образующегося соединения в присут-

ствии третичных аминов (4) и т. д.



Наиболее интересна способность низших циклич. гомологов Ф. образовывать при нагревании (200—350°) высокомолекулярные эластомеры (неорганический каучук).

Циклич. Ф. высокой чистоты полимеризуются с большим трудом после продолжительного нагревания при высокой темп-ре. Катализаторами могут служить небольшие добавки очень многих соединений. Для синтеза термостабильных эластомеров, помимо Ф., можно использовать и другие фосфонитрилгалогениды. Полифосфонитрилфторид сохраняет эластичность в интервале от -70° до +250° и подвергается деструкции выше 350°, однако он гидролизуетсся легче полифосфонитрилхлорида.

Полимеризация чистых циклич. Ф. в инертной атмосфере идет по ионному механизму, первой стадией к-рого является гетеролитич. разрыв связи P—Cl. Каучук имеет шпигульную структуру с небольшой частотой сетки; макромолекулы спиралевидной формы с периодом идентичности 4,92 Å. Мол. вес растворимой фракции 10⁴—3·10⁶. Полифосфонитрилхлорид сильно набухает во многих органич. растворителях; частично растворяется в ароматич. и хлорированных алифатич. углеводородах. Этот полимер обладает высокими механич. свойствами: относительное удлинение при разрыве до 1000%, модуль эластичности 2—4 кг/см²; сохраняет способность к высокоэластич. деформации от -50° до +320°; темп-ра стеклования -58°. При хранении на воздухе при нормальных условиях каучук кристаллизуется и гидролизуетсся; гидролиз может быть, однако, замедлен введением стабилизаторов. При нагревании в вакууме полимер деструктируется с образованием смеси гомологов низкого мол. веса.

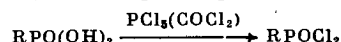
Ф. и другие фосфазены представляют значительный практич. интерес. Многие из них выпускают в промышленном масштабе. Их используют для приготовления термостойких и огнестойких лаковых покрытий, изолирующих материалов, для модификации органич. и элементоорганич. полимеров, в качестве отвердителей, а также связующих для приготовления армированных пластиков, термостабильных клеев, демпферных жидкостей и теплоносителей, смазок и присадок к смазочным маслам, экстрагентов и ионообменников, аппретов для стекловолна, инсектицидов, инсектофунгицидов и других средств для борьбы с вредителями с. х-ва и т. д.

Лит.: Грибова И. А., У Бан-юань, Усп. химии, 1961, 30, вып. 1, 3; Давыдова В. П., Воронков М. Г., Полифосфазены, М.—Л., 1962; Живухин С. М., Толстогозов В. Б., Пластические массы, 1960, № 12, 14; 1961, № 4, 14; 1961, № 5, 26; 1963, № 5, 24; 1963, № 7, 24; Живухин С. М., Толстогозов В. Б., Киреев В. Б., Высокомолекулярные соединения, 1961, 3, № 3, 414; 1964, 6, № 6, 1111; Shaw R. A., Fitzsimons B. W., Smith B. C., Chem. Revs., 1962, 62, № 3, 247; Radock N. L., Quart. Revs., 1964, 18, № 2, 168. В. Б. Толстогозов.

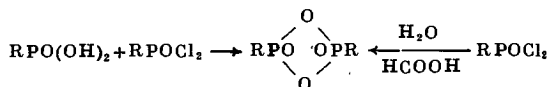
ФОСФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ, двухосновные кис-

лоты общей ф-лы $RP(OH)_2$. Константы диссоциации $K_1 \approx 10^{-2}$, $K_2 \approx 10^{-8}$. В отличие от карбоновых и фосфонистых кислот, Ф. к. этерифицируются с большим трудом и только в присутствии катализаторов, образующих с Ф. к. смешанные ангидриды, к-рые и являются фосфорилирующими средствами. Таким способом хорошо получаются кислые эфиры.

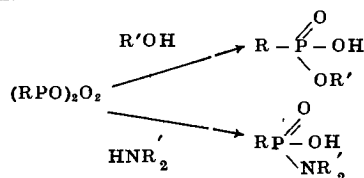
Ф. к. реагируют с PCl_3 или фосгеном и образуют соответствующие дихлорангидриды:



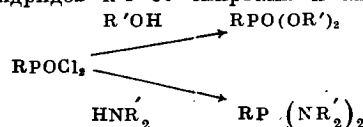
Дихлорангидриды с Ф. к. дают ангидриды (лучше они получаются реакцией хлорангидридов Ф. к. с муравьиной к-той или эквивалентным количеством воды):



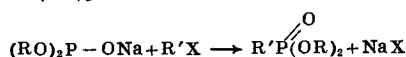
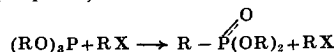
Ангидриды Ф. к. легко превращаются в кислые эфиры и амиды:



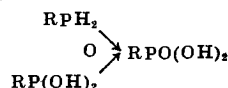
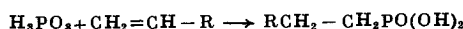
Средние эфиры и амиды обычно получают реакцией дихлорангидридов к-т со спиртами и аминами:



Другими удобными способами получения средних эфиров Ф. к. являются *Арбузова реакция* и *Мизаэлиса — Беккера реакция*:



Ф. к. образуются при гидролизе их хлорангидридов или др. производных. Синтезируют Ф. к. присоединением фосфористой к-ты к алкенам-1 и окислением фосфонистых к-т или первичных фосфинов:



Производные Ф. к. имеют большое практич. значение, среди них найдены пестициды, лекарственные средства, экстрагенты, поверхностно-активные вещества, отравляющие вещества и т. д. Нек-рые представители этих соединений найдены в природных объектах.

Лит.: Везер В.-Дж., Фосфор и его соединения, пер. с англ., М., 1961, с. 301; Houben-Weyl, Bd 12, Organische Phosphor-Verbindungen, Tl 1, Stuttgart, 1963.

Э. Е. Нифантьев.

ФОСФОПРОТЕИДЫ (фосфопротенины, ФП) — сложные белки, содержащие фосфорильную группу, присоединенную к аминокислотным остаткам пептидной цепи. Местом присоединения фосфорильного остатка в Ф. служат оксиаминокислоты — *серин* и *треонин*. При действии щелочи Ф. сравнительно легко гидролизуются с отщеплением фосфорильной группировки; к действию кислот Ф. устойчивы. Ферментативный гидролиз Ф. осуществляется под действием специфич. фермента — фосфопротенинфосфатазы; обратная реакция — образование Ф. катализируется ферментом протенинфосфокиназой. При этом происходит перенос остатков фосфорной к-ты от аденозинтрифосфорной к-ты (АТФ) на остатки

серина и треонина молекулы белка. К группе Ф. принадлежат многие ферменты, функцией к-рых является катализ. перенос фосфатных групп (фосфо-глюкомотаза, фосфолипидеромтаза, нек-рые фосфатазы и др.). С обменом Ф. связаны такие сложные физиол. функции клетки, как работа ионного насоса и окислительные процессы в митохондриях. В последних обнаружены Ф., в к-рых фосфат присоединен к имидзольному кольцу гистидина. Ф. широко распространены в организмах; они входят в состав клеток и тканей и образуют обширную группу высокомолекулярных соединений, различающихся по мол. весу, физико-химич. характеристикам, биол. свойствам и др.

Лит.: Лисовская Н. П., Ливанова Н. Б., Фосфопротейны, М., 1960. Н. П. Лисовская.

ФОСФОР (Phosphorus) Р — химический элемент V гр. периодич. системы Менделеева, п. н. 15, ат. в. 30,9738. Ф. имеет один стабильный изотоп с массовым числом 31. Сечение захвата тепловых нейтронов атомом P^{31} 0,19 барн. Важнейший из искусственных изотопов P^{32} ($T_{1/2}=14,22$ дня) широко применяется как меченый атом. Конфигурация внешних электронов атома Ф. $3s^2 3p^3$. Атомный радиус 1,3 Å, ионные радиусы P^{5+} 0,35 Å, P^{3-} 1,86 Å. Энергии ионизации (эв): $P^0 \rightarrow P^+ \rightarrow P^{2+} \rightarrow P^{3+} \rightarrow P^{4+} \rightarrow P^{5+}$ соответственно равны 10,484; 19,72; 30,156; 51,35; 65,01.

Ф., по-видимому, был открыт в 12 в. арабским алхимиком Алхид Бехилом. Однако обычно открытие этого элемента приписывают Бранду. Примерно в 1669 при перегонке сухого остатка от выпаривания мочи он открыл белый Ф. Название «Ф.» (от греч. *phos*—свет, *phero*—ношу) вначале применяли для всех веществ, светящихся в темноте. Элементарную природу Ф. установил А. Лавуазье. В 1771 К. Шееле дал способ получения Ф. из костяной золы, применявшийся в пром-сти вплоть до начала 20 в.

Содержание Ф. в земной коре $8 \cdot 10^{-2}$ вес. % Благодаря высокой реакционной способности Ф. в свободном состоянии в природе не встречается. Все фосфорсодержащие минералы (их описано ок. 190) являются ортофосфатами (см. *Фосфорные кислоты и фосфаты*); они распространены среди пород магматич. и осадочного происхождения. Однако в метеоритах Ф. найден и в виде фосфидов железа, никеля, кобальта. Важнейшие из фосфатных минералов — *апатиты* и *фосфориты*, мировые запасы к-рых оцениваются в 17—47 млрд. т.

Самая общая ф-ла апатитов $Me_{10}X_2(RO_4)_6$, где Me в основном Са, Pb, а также К, Na, Sr, Mn, Mg, Al, С (в виде CO_3^{2-}), Y, Се, Ег и т. д., а X—F, Cl, Br, OH; RO_4-PO_4 (в основном), VO_4 , SO_4 , SiO_4 . В силу изоморфного замещения и сорбционных процессов апатиты содержат большое число различных элементов и содержание Ф. в минералах группы апатита обычно составляет (в пересчете на P_2O_5) 20—41%. Апатиты — магматич. минералы, образовавшиеся при внедрении в земную кору богатой Ф. магмы. Встречаются в форме сплошных зернистых масс в ассоциации с силикатами (нефелином, сфеном и др.); таково, напр., Хибинское месторождение на Кольском полуострове. В виде хорошо образованных кристаллов апатиты находятся и во многих пегматитах кислых и щелочных изверженных пород (напр., Слюдянское месторождение у оз. Байкал), а также в гидротермальных жильных месторождениях. **Фосфориты** — фосфорсодержащие минералы осадочного происхождения. Важная составная часть их — фосфаты кальция. Однако в них присутствуют и многочисленные включения кварца, кальцита, глаукогонита и т. д., а также и органич. вещества. Общее содержание P_2O_5 в фосфоритах 5—36%. Образовались фосфориты при выветривании известняков, обога-

щенных Ф., при биохимич. разложении морских осадочных пород, а также больших скоплений экскрементов и трупов животных ранних эпох (Сев. Африка, Перу). Среди вмещающих пород — песка, известняка, глины, фосфориты распределены в виде зерен, отдельных конкреций (желваков) или пластов (напр., Каратау в СССР, штаты Айдао, Флорида, Вайоминг, Юта в США). В результате разложения магматических пород образовались другие фосфорсодержащие минералы: вивинанит $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$; монацит (Се, La...) PO_4 ; ксенотим YPO_4 ; торбернит $Ca(UO_2)_2[PO_4]_2 \cdot 12H_2O$ и т. д.

Соединения Ф. играют важную роль в жизни животных и растений и входят в состав нек-рых белковых веществ (в частности, нервной и мозговой тканей), ферментов, витаминов (см. также *Фосфопротейды*, *Нуклеопротейды*, *Фосфатиды*). Минеральная часть костных тканей животных состоит в основном из гидроксилатапата $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$ и карбонат-апатита $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3 \cdot H_2O$. Гидролиз нек-рых солей аденозинфосфорных к-т служит непосредственным источником энергии при жизнедеятельных процессах. Нуклеиновые к-ты, к-рые также содержат Ф., принимают непосредственное участие в процессах передачи наследственной информации в живой клетке.

Круговорот Ф. в природе связан с процессами обмена веществ в растительных и животных организмах. Из почвы Ф. извлекается растениями в виде растворимых фосфорнокислых солей и перерабатывается ими в фосфорсодержащие белковые вещества. С растительной пищей соединения Ф. попадают в организм животных, где подвергаются дальнейшему превращению. Обратно в почву химически связанный Ф. переходит с остатками животных и растений. Естественное пополнение почвы Ф. незначительно, поэтому недостаток соединений Ф., в к-рых нуждаются растения, необходимо восполнять внесением *фосфорных удобрений*.

Физические свойства. Для Ф. известны три основные аллотропич. модификации: белый Ф., красный Ф., черный Ф. При темп-рах, близких к 25° , и давлении 1 атм термодинамически наиболее стабилен черный Ф. Из-за небольшой скорости фазового перехода в этих условиях белый Ф. и красный Ф. могут длительно существовать как метастабильные формы. В отличие от белого Ф., состоящего из тетраэдрич. молекул P_4 , красный Ф. и черный Ф. высокополимерны и нерастворимы в обычных органич. и неорганич. растворителях.

Белый Ф. — широко распространенная форма Ф., образующаяся в виде белоснежной массы при конденсации пара Ф. в жидкости и затвердевании последней. В присутствии примесей (следов красного Ф., мышьяка и т. д.) белый Ф. окрашен в желтый цвет, поэтому технич. белый Ф. иногда называют желтым Ф. Существуют две формы белого Ф. Низкотемп-рная ромбич. β -форма (плотн. 1,88) при $76,9^\circ$ и давлении 1 атм превращается в высокотемп-рную кубич. α -форму; теплота перехода $498,5$ кал/моль P_4 . Плотн. α -формы 1,828, т. пл. $44,1^\circ$, теплота плавления $0,6$ ккал/моль P_4 , теплота испарения $13,4$ ккал/моль P_4 , давление пара при 25° ок. $0,04$ мм рт. ст. Термич. коэфф. линейного расширения $3,76 \cdot 10^{-4}$ ($0-44^\circ$), теплоемкость $5,69$ кал/г-ат.град (25°), теплопроводность $0,00134$ кал/см-град-сек (25°). По электрич. свойствам α -белый Ф. близок к изоляторам: ширина запрещенной зоны ок. $2,1$ эв, уд. электросопротивление ок. 10^{10} ом-см; диамагнитен, уд. магнитная восприимчивость $\chi = -0,86 \cdot 10^{-6}$. Твердость по Бринеллю $0,6$ кг/мм².

Лучшим растворителем α -белого Ф. является сероуглерод, хорошими — жидкие NH_3 и SO_2 , диэтиловый эфир и бензол. Растворимость в воде при 25° менее $3,3 \cdot 10^{-4}\%$, поэтому белый Ф. можно хранить

под водой. Белый Ф. и особенно его пары ядовиты.

Красный Ф. образуется при нагревании жидкого белого Ф. — в закрытом сосуде до темп-р 250—260°, при к-рых давление пара Ф. — ок. 10^3 мм рт. ст. Теплота превращения 4,4 ккал/моль. Превращение ускоряется УФ-лучами, а также примесями (иод, натрий, селен и т. д.), поэтому очищенный белый Ф. следует хранить в темноте. Фазовый состав красного Ф. изучен недостаточно. Обычный товарный красный Ф. почти полностью аморфен. При нагревании аморфного красного Ф. выше 450° получены и кристаллич. формы красного Ф.: триклинная (эту форму Ф. иногда называют Ф. Гитторфа), тетрагональная, кубическая и т. д.

В зависимости от условий получения красный Ф. обладает различными свойствами. Напр., для плотностей известны величины от 2,0 до 2,4; для т. пл. — от 585° до 610°, уд. электросопротивления — 10^9 — 10^{14} ом·см, цвет меняется от темно-красного до коричневого. Различие форм и свойств красного Ф. объясняется различной степенью полимеризации и влиянием примесей. При нагревании выше темп-ры плавления, а особенно при испарении красный Ф. превращается в белый Ф. Красный Ф. не ядовит.

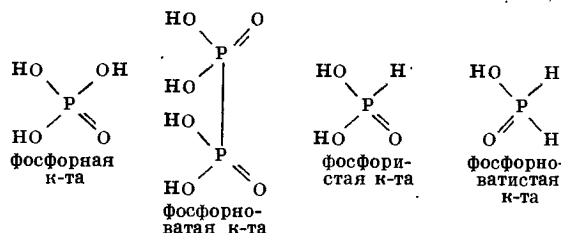
Черный Ф. по внешнему виду похож на графит. Образуется при нагревании белого Ф. до 200—220° при давлениях 12000—17000 атм. В присутствии ртути и затравочных кристаллов черного Ф. превращение происходит без применения давления при 370° в течение 8 суток. Существуют аморфная (плотн. 2,25) и кристаллич. (плотн. 2,69) формы черного Ф. Структура кристаллич. формы ромбическая, $a=3,31$ Å, $b=4,38$ Å, $c=10,50$ Å. Решетка ее построена из слоев. Расстояние между слоями 3,68 Å, между атомами Ф. в слое 2,18 Å. Под давлением 18 000 атм черный Ф. плавится ок. 1000°. При нагревании до 560—580° под давлением собственных паров превращается в красный Ф. Черный Ф. — полупроводник: при 25° ширина запрещенной зоны 0,33 эв, уд. электросопротивление 1,5 ом·см; темп-рный коэфф. электросопротивления 0,0077; диамагнитен, уд. магнитная восприимчивость $\chi=-0,27 \cdot 10^{-6}$.

При плавлении белого Ф. образуется жидкость, состоящая из молекул P_4 и склонная к переохлаждению. Давление насыщенного пара жидкого Ф. при 100° составляет ок. 5 мм рт. ст.; т. кип. 280,5°; $t_{\text{крит.}}$ 695°; $P_{\text{крит.}}$ 82,2 атм. Пар Ф. ниже 800° состоит из молекул P_4 , а выше 800° заметно диссоциирует на двухатомные молекулы: $P_4=2P_2$. Дальнейшая диссоциация с образованием в парах одноатомного Ф. ниже 2000° незначительна.

Химические свойства. Ф. химически активен и непосредственно взаимодействует с большинством элементов. Структура внешней электронной оболочки атома Ф. $3s^2 3p^3$, поэтому для Ф. наиболее характерны степени окисления +5 (напр., фосфорная к-та H_3PO_4), +3 (напр., треххлористый Ф. PCl_3) и -3 (напр., фосфин PH_3). Химич. связи атома Ф. с соседними атомами (за исключением нескольких фосфидов) преим. ковалентны. В большинстве соединений координационное число атома Ф. 4 (напр., все фосфаты) и 3 (напр., триалогениды PX_3). Известны и немногочисленные соединения с координационным числом 5 (напр., PF_5) и даже 6 (ион PCl_6^-).

Из всех форм твердого Ф. наиболее активен белый Ф. Красный и черный Ф. в химич. реакции вступают при более высокой темп-ре. На воздухе тонкоизмельченный белый Ф. воспламеняется самопроизвольно, а в компактных кусках загорается при нагревании выше 50°. Товарный красный Ф. при нормальной темп-ре и влажности с парами воды и кислородом реагирует

медленно. Однако большие его количества при хранении на воздухе воспламеняются. Черный Ф. более устойчив: его можно безопасно обрабатывать на воздухе. Изучение окисления белого Ф. привело к разработке теории разветвленных цепных реакций (Н. Н. Семенов). В соответствии с этой теорией, для данного давления паров Ф. имеются высшее и низшее критич. давления кислорода, между к-рыми происходит воспламенение Ф., а вне — скорость окисления мала. Так, при обычных темп-рах с увеличением парциального давления кислорода от 0,05 до 300 мм рт. ст. скорость окисления возрастает, а затем уменьшается и при давлениях выше 700 окисление не идет. Окисление Ф. обычно сопровождается *хемилуминесценцией*. Основным продуктом реакции Ф. с избытком сухого кислорода является пятиокись Ф.: $P_4+5O_2=2P_2O_5$. Горение при недостатке воздуха приводит к образованию трехокси Ф.: $P_4+3O_2=2P_2O_3$. Известна четырехокись Ф. $(PO_2)_n$, образующаяся при нагревании паров трехокси (см. *Фосфора окислы*). В продуктах, полученных пропусканием смеси $P_2O_5+O_2$ через тлеющий электрич. разряд, обнаружена крайне неустойчивая перекись Ф. P_2O_8 . Окись Ф. PO в обычных условиях не существует и обнаруживается спектроскопически в парах. Пятиокись Ф. — ангидрид фосфорной к-ты: $P_2O_5+3H_2O=2H_3PO_4$. Сжигание белого Ф. в избытке воздуха и гидратация образующейся P_2O_5 — основа технологич. процесса получения так наз. термической фосфорной к-ты (см. *Фосфорные кислоты и фосфаты*). Трехокись Ф. — ангидрид фосфористой к-ты: $P_2O_3+3H_2O=2H_3PO_3$ (см. *Фосфористая кислота и фосфиты*). Кроме того, Ф. образует фосфорноватую $H_4P_2O_6$ (см. *Фосфорноватая кислота и гипофосфаты*) и фосфорноватистую H_3PO_2 кислоты (см. *Фосфорноватистая кислота и гипофосфиты*); ангидриды, соответствующие этим кислотам, неизвестны. Если принять, что в кислородных кислотах Ф. те атомы водорода, к-рые не могут быть замещены на металлы, связаны иначе, чем те, к-рые замещаются металлами, то их структурные ф-лы будут таковы:



Если за основу взять эти ф-лы, то во всех кислородных к-тах Ф., несмотря на его последовательно уменьшающуюся степень окисления от 5+, 4+, 3+ до 1+, Ф. должна быть приписана валентность в структурном отношении, равная 5. Несовпадение электрохимической и «структурной» валентности вообще характерно для соединений Ф., поэтому для описания химии Ф. часто удобнее пользоваться координационными числами. В кристаллич. состоянии или при полной диссоциации в водных р-рах для указанных к-т Ф. характерно образование соответственно ионов $[PO_4]^{3-}$, $[P_2O_7]^{4-}$, $[HPO_3]^{2-}$, $[H_2PO_2]^{1-}$, в к-рых атом Ф. имеет координационное число 4. При частичном отщеплении воды от фосфорной к-ты H_3PO_4 или при растворении P_2O_5 в небольшом количестве воды образуются конденсированные к-ты (см. *Фосфорные кислоты и фосфаты*). Известны надкислоты Ф.: надфосфорная ($H_5P_2O_6$) и мононадфосфорная ($H_3P_2O_6$), по свойствам и строению они аналогичны надкислотам серы и являются сильными окислителями (см. *Перекиси и перекисные соединения*). По-

лучают их окислением фосфорного ангидрида перекисью водорода ($P_2O_5 + 2H_2O_2 + H_2O = 2H_3PO_5$) или анодным окислением ($2HPO_4^{2-} + O = H_2O + P_2O_4^{4-}$).

Применяются они для восстановления катализаторов гидрирования, к-рые отравляются сульфидами.

С фтором Ф. реагирует со взрывом, поэтому фториды Ф. получают с помощью реакций обмена, напр. $PCl_5 + SbF_3 = SbCl_3 + PF_5$. В атмосфере хлора и брома белый Ф. воспламеняется на холоду, с красным Ф. реакция протекает спокойно. При получении галогенидов Ф. непосредственным взаимодействием элементов следует принимать меры предосторожности (охлаждение, использование р-ров Ф. в CS_2) для предотвращения взрыва, возможного при возникновении цепной разветвленной реакции. С иодом белый Ф. взаимодействует при охлаждении, красный Ф. — при подогревании. Основные продукты реакций Ф. с галогенидами — тригалогениды Ф.: $P_4 + 6X_2 = 4PX_3$ (где $X = Cl, Br, I$), к-рые в избытке галогена превращаются в соответствующие пентагалогениды: $PX_3 + X_2 = PX_5$ ($X = Cl, Br$) (см. *Фосфора галогениды*).

Разнообразны и оксигалогениды Ф. Они образуются при окислении тригалогенидов Ф.: $PX_3 + \frac{1}{2}O_2 = POX_3$ ($X = F, Cl, Br$) и используются в органич. синтезе как мягкие галогенирующие реагенты. К оксигалогенидам Ф. близки по свойствам тигалогениды Ф. типа $PSCl_3$, образующиеся при нагревании в автоклаве серы и PCl_3 . Они применяются в органич. синтезах как реагенты для введения P-S-группы.

С водородом Ф. в обычных условиях не взаимодействует, поэтому соединения Ф. с водородом (фосфин PH_3 , дифосфин P_2H_4 и др.) получают косвенными методами (см. *Фосфористые водороды*), напр. $Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$. Однако под давлением и при 360° смесь паров Ф. и водорода дает фосфин: $P_4 + 6H_2 = 4PH_3$. При сплавлении Ф. с серой ниже 100° образуются твердые растворы на основе Ф. и серы. Выше 100° происходит бурная экзотермич. реакция с образованием кристаллич. сульфидов, из к-рых P_4S_{10} , P_4S_7 и P_4S_3 плавятся без разложения при 290°, 340° и 172° соответственно, а P_4S_6 при нагревании выше 200° разлагается: $2P_4S_6 = P_4S_3 + P_4S_7$. Сульфиды Ф. P_4S_7 , P_4S_3 , P_4S_6 водой гидролизуются до смеси H_3PO_2 , H_3PO_3 и H_3PO_4 ; сульфид P_4S_{10} с H_2O реагирует с выделением преим. ортофосфорной к-ты: $P_4S_{10} + 16H_2O = 4H_3PO_4 + 10H_2S$. Сесквисульфид P_4S_3 из всех сульфидов Ф. наиболее растворим в CS_2 и C_6H_6 , при выдерживании на воздухе в обычных условиях он не изменяется, при длительном хранении поглощает кислород с образованием оксисульфида $P_4O_4S_3$. Оксисульфиды Ф.: $P_2O_3S_2$, $P_2O_2S_3$, $P_4O_4S_3$, $P_4O_{10}S_3$ обычно готовят смешением свежеперегнанной трехокиси Ф. P_4O_6 с рассчитанным количеством серы в атмосфере азота. Известны и полимерные сульфиды Ф., состав к-рых соответствует молярному отношению $O < P/S < 0,4$. При сплавлении с Se или Te Ф. образует нестойкие соединения: P_2Se_6 , P_2Se_3 , P_2Te_3 ; аналогично солям кислородных к-т Ф. известны соли тиофосфорной (H_2PS_4) и тиофосфористой (H_2PS_3) к-т, напр. Na_3PS_4 , Na_3PS_3 , а также соли дитионадфосфорной к-ты ($H_2P_2S_5O_6$).

Пары Ф. в электрич. разряде реагируют с азотом с образованием твердых нитридов в составе P_xN_y , где $0,9 < y : x < 1,7$. Чистые нитриды белого цвета, темное окрашивание обусловлено примесями. При комнатной темп-ре нитриды Ф. инертны и не взаимодействуют с водой, хлором, конц. HNO_3 . Однако выше 500—700° нитриды Ф. действуют как сильные восстановители, что объясняется диссоциацией их с образованием азота и элементарного Ф. К соединениям, в к-рых с атомом Ф., помимо азота, связаны другие

атомы или радикалы, относятся фосфонитрилгалогениды, метафосфимовые кислоты. Фосфонитрилгалогениды — полимеры $(PNCI_2)_x$, где $x = 3, 4, 5, 6, 7$. Их получают *аммонолизом* пентагалогенидов Ф.: $xPCl_5 + xNH_4Cl = (PNCI_2)_x + 4xHCl$. По химич. свойствам фосфонитрилгалогениды похожи на хлорангидриды к-т. Метафосфимовые к-ты $[PN(OH)_2]_x$ являются производными от фосфонитрилгалогенидов $(PNY_2)_x$ при замене галогена Y на гидроксил.

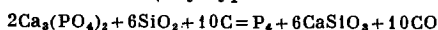
С углеродом Ф. реагирует в парах при высоких (выше 2000°) темп-рах. При реакции PCl_3 с ацетиленом магниййодидом $JMgC \equiv CMgJ$ образуется желтоватобелый аморфный осадок карбида PC_2 , не растворяющийся в обычных растворителях и не разрушающийся кислотами и щелочами. При нагревании с металлами Ф. образует большой класс соединений — *фосфиды*; некие из них тугоплавки и имеют важное практич. значение. Кислоты, являющиеся окислителями (HNO_3 , $HClO$, H_2O_2 и т. д.), окисляют элементарный Ф. в фосфорную к-ту: $\frac{3}{4}P_4 + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$ или фосфористую к-ту: $\frac{1}{2}P_4 + 3H_2SO_4 = 2H_3PO_3 + 3SO_2$. При нагревании Ф. в парах HCl образуется фосфин: $\frac{1}{2}P_4 + 3HCl = PH_3 + PCl_3$, в продуктах взаимодействия Ф. с HBr выделен бромид фосфония PH_2Br (см. *Фосфористые водороды*), а с HJ — диюид Ф. P_2J_4 и иодид фосфония PH_4J . Селенистая к-та H_2SeO_3 восстанавливается белым Ф. до элементарного селена. При нагревании Ф. с водными р-рами сильных щелочей образуется фосфин: $4P + 3KOH + 3H_2O = PH_3 + 3KH_2PO_2$. С водой Ф. не взаимодействует, однако при 600—900° под давлением и в присутствии катализаторов (Pt, Ti, Zr, Cu) происходит реакция: $P_4 + 16H_2O = 4H_3PO_4 + 10H_2$, к-рую можно использовать для получения чистой H_3PO_4 и водорода.

Белый Ф. легко окисляется водными р-рами солей металлов, имеющих низкий окислительно-восстановительный потенциал (Cu, Ag, Au, Pb и т. д.). Поэтому водные р-ры $CuSO_4$ могут быть использованы для обезвреживания белого Ф., при этом Ф. покрывается черным фосфидом меди. Красный и черный Ф. водными р-рами солей Cu, Ag, Au не окисляются. Окись углерода не окисляет Ф. и не восстанавливает его окислы. Двуокись углерода окисляет Ф. при 650°. В смесях с окисью углерода пары Ф. окисляются воздухом избирательно, без одновременного образования заметных количеств двуокиси углерода.

Химия соединений Ф. напоминает химию *углерода*. Напр., для Ф. наиболее характерно координационное число 4, черный Ф. по свойствам близок к графиту. Известны гомологии, ряды соединений, в к-рых ядро структуры состоит из атомов Ф., чередующихся с атомами азота или кислорода (цепные фосфаты, оксхлориды, фосфонитрилхлориды и др.). Возможны и структуры, содержащие связанные друг с другом атомы Ф., напр. гипофосфат — ион $(O_3PPO_3)^{4-}$.

Об аналитич. химии Ф. см. *Фосфора определение*.

Получение. Основное сырье для получения Ф. и его соединений — фосфориты и апатиты. В отличие от большинства методов произ-ва фосфорных удобрений, к-рые основаны на разложении природных фосфатов кислотами, произ-во элементарного Ф. осуществляется электротермич. восстановлением руды коксом по приблизительно общему ур-нию:



Обогащенная руда измельчается, смешивается с кремнеземом SiO_2 , коксом, гранулируется и загружается в электропечь. SiO_2 необходим для связывания в шлак содержащегося в руде кальция. Восстановление проводят при 1400—1600°, периодически загружая исходную шихту и удаляя жидкие и газообразные

продукты реакции. Жидкие (шлаки) — это силикаты и окислы Са, Mg, Al, Fe и т. д., а также феррофосфор (Fe_2P , FeP , Fe_3P), образовавшийся при взаимодействии части восстановленного железа с Ф. Феррофосфор отделяется от шлака и используется при произ-ве специальных сталей (см. *Железа сплавы*).

Из газообразных продуктов (пары Ф., CO, SiF_4), очищенных от пыли и охлажденных в конденсационных установках не ниже 50° , осаждают и собирают под водой жидкий технич. белый Ф. Электротермич. восстановление фосфатного сырья углеродом: $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 28\text{C} = \text{P}_4 + 16\text{CO} + 6\text{CaC}_2$, можно использовать как для получения элементарного Ф., так и для синтеза цианамиды кальция CaCN_2 , являющегося сырьем для приготовления азотных удобрений. Для этого после удаления Ф. печь при $1800\text{--}2000^\circ$ заполняют азотом, что приводит к превращению CaC_2 в CaCN_2 .

Белый Ф. токсичен и его непосредственное применение ограничено, поэтому белый Ф. либо используют для получения термической H_3PO_4 , галогенидов Ф. и т. д., либо продолжительным нагреванием в герметичных аппаратах перерабатывают в товарный красный Ф. Чистота элементарного красного Ф., переработанного из белого, составляет 96—99%. Для произ-ва и легирования полупроводниковых соединений (GaP , InP , Si и Ge с добавками Ф.) необходим Ф. высокой степени чистоты (не менее 99,999—99,9999%). Очистка технич. Ф. от примесей (As, S, Se, Te, Sn, Mn, Si, Ca, Mg низшие окислы Ф., углеводороды, фенолы и т. д.) осуществляется различными методами, описанными ниже.

1) Выщелачивание примесей хромовой смесью, конц. H_2SO_4 , HNO_3 (15—50%), KOH (10—20%), полифосфорной к-той с последующим фильтрованием через активный уголь, смешанный с каолином. Все операции производят в инертной атмосфере. 2) Дистилляция Ф. с водяным паром. Иногда для более полного извлечения примесей пары Ф. пропускают через кипящую 15%-ную HNO_3 или разбавляют инертным газом и пропускают через адсорбенты (MgO , SiC и т. д.), подвергают действию высоких темп-р ($850\text{--}1000^\circ$) и т. д. 3) Дистилляция в вакууме. 4) Термич. диссоциация высших фосфидов металлов (Fe, Ni, Mo, Cr, Co и т. д.). 5) Зонная плавка. В зависимости от вида примесей и их количества процесс очистки можно комбинировать из нескольких операций: выщелачивание, дистилляция, возгонка и т. д.

Техника безопасности. В производстве Ф. и его соединений требуется соблюдение особых мер предосторожности, т. к. белый Ф. — сильный яд. Продолжительная работа в атмосфере белого Ф. может привести к заболеванию костных тканей, выпадению зубов, омертвлению участков челюстей. Воспламеняясь, белый Ф. вызывает болезненные, долго не заживающие ожоги. Хранить белый Ф. следует под водой, в герметичных сосудах. Горящий Ф. тушат двуокисью углерода, р-ром CuSO_4 или песком. Обожженную кожу следует промыть р-ром KMnO_4 или CuSO_4 . Противоядием при отравлении Ф. является 2%-ный раствор CuSO_4 .

Применение. Ежегодное производство Ф. велико: напр., в США в 1963 произведено 442,7 тыс. т. Элементарный Ф. применяется в военном деле для снаряжения зажигательных и дымовых снарядов, бомб; в спичечной пром-сти; в металлургии для получения и легирования полупроводниковых материалов (Ge, Si, GaAs, GaP, InP и др.), сталей, фосфористой бронзы. Большая часть вырабатываемого Ф. (в США ок. 90%) расходуется для получения производных термич. фосфорной к-ты. Из них наиболее важны концентрированные удобрения — двойной суперфосфат, аммофос, преципитат, нитрофоска, нитрофос и т. д.

(см. *Фосфорные удобрения*). Из термич. H_3PO_4 готовят и технич. реактивы — фосфаты аммония, к-рые пропитывают ткани, пластики, дерево для придания им огнестойких свойств; фосфаты железа, натрия, калия, кальция, к-рые применяют как компоненты буровых жидкостей, зубных паст и т. д. Производные кислородных к-т Ф. высокой чистоты используют для приготовления пищевых и фармацевтич. препаратов (*фосфат кол.*, *армин* и др.). Более 50% мирового произ-ва технич. Ф. перерабатывается в полифосфаты, применяемые в синтетич. моющих средствах (см. *Моющее действие*). Элементарный Ф. используется также в произ-ве пятиокиси и хлорокиси Ф., сульфидов Ф. и др. соединений Ф. Пятиокись Ф. применяют как осушающий агент, для дегидратации при получении метилметакрилатных смол. Сульфиды Ф. необходимы в произ-ве флотационных реагентов, антикоррозионных добавок к маслам и горючему, произ-ве фосфорорганических инсектицидов (тиофос, карбофос и т. д.).

Лит.: Везер В.-Дж., Фосфор и его соединения, пер. с англ., М., 1962; Реми Г., Курс неорганической химии, пер. с нем., т. 1, М., 1963; Общая химическая технология, т. 1—2, М., 1952—59; Бетехтин А. Г., Курс минералогии, 3 изд., М., 1961; Некрасов Б. В., Основы общей химии, т. 1, М., 1965; Kirk, v. 10, N. Y., 1954; Ullmann, 3 Aufl., Bd 13, Münch.—B., 1962; Gmelin, Syst.-Num. 16, TI A, B, C, V., 1965.

В. П. Зломанов.

ФОСФОРА ГАЛОГЕНИДЫ — соединения фосфора с галогенами, из к-рых наиболее важны и хорошо изучены тригалогениды (PF_3 , PCl_3 , PBr_3 , PJ_3) и пентагалогениды (PF_5 , PCl_5 , PBr_5). Из оксигалогенидов фосфора наиболее известны оксигалогениды с общей формулой POX_3 , где X—F, Cl, Br. Оксигалогенидам POX_3 близки по свойствам тиагалогениды PSX_3 . Структуре молекулы тригалогенидов отвечает тригональная пирамида с атомом фосфора в вершине. В молекуле пентагалогенидов пять атомов галогена расположены в вершинах тригональной дипирамиды, в центре к-рой находится атом фосфора. Однако кристаллич. решетка PCl_5 и PBr_5 состоит соответственно из ионов $(\text{PCl}_4)^+$ и $(\text{PCl}_6)^-$, $(\text{PBr}_4)^+$ и Br^- (см. ниже). Строение молекул оксигалогенидов фосфора соответствует искаженному тетраэдру. Кроме Ф. г. общего состава PX_3 , PX_5 , POX_3 , известны также дигагалогениды (P_2Cl_4 , P_2J_4), смешанные Ф. г. типа PF_2Cl_2 , PF_2Cl_2 и т. д. и полигалогениды фосфора (PBr_7 , PCl_5Br_3 и т. п.). Нек-рые физич. свойства важнейших Ф. г. приведены в таблице. Ф. г. чрезвычайно реакционноспособны, химич. активность уменьшается от фторидов к соответствующим иодидам. Наиболее характерны для Ф. г. реакции гидролиза и присоединения. Продуктами полного гидролиза являются галогеноводороды и кислородные кислоты фосфора. Напр., гидролиз PJ_3 применяется для приготовления HJ и H_3PO_3 : $\text{PJ}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{HJ} + \text{H}_3\text{PO}_3$. Разнообразны и продукты реакций присоединения Ф. г., напр.: $\text{PCl}_5 \cdot 2\text{Br}_2$, $\text{PCl}_5 \cdot 5\text{NH}_3$, $\text{PCl}_5 \cdot 8\text{NH}_3$, $\text{POCl}_3 \cdot \text{BCl}_3$ и т. д. Прочность Ф. г. уменьшается от фторидов к иодидам. Напр., PJ_3 гидролизуется быстрее, чем PF_3 , при нагревании PF_5 более устойчив, чем PCl_5 и PBr_5 , а PJ_5 вообще не существует. Для тригалогенидов фосфора характерны также реакции окисления их кислородом и серой с образованием соответствующих окси- и тиагалогенидов фосфора: $\text{PX}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{POX}_3$ и $\text{PX}_3 + \text{S} = \text{PSX}_3$. Химич. свойства дигагалогенидов близки к свойствам тригалогенидов. Смешанные Ф. г. и полигалогениды изучены недостаточно.

Фосфор треххлористый (фосфора трихлорид) PCl_3 — бесцветная жидкость с резким запахом, напоминающим запах HCl , во влажном воздухе сильно дымит. Молекула PCl_3 имеет форму тупой тригональной пирамиды с атомом фосфора в вершине, расстояния P—Cl составляют $2,00 \pm 0,02$ Å, валентный угол Cl—P—Cl равен $101 \pm 2^\circ$. PCl_3 растворим в CS_2 , C_6H_6 , CCl_4 , эфире и в свою очередь раство-

Некоторые физические свойства важнейших галогенидов фосфора

Формула	Внешний вид при обычных условиях	Плотн., г/см ³ (при комнатной темп-ре)	Теплота образования ΔH_{298}° , ккал/моль	Т. пл., °C	Т. кип., °C
P ₂ Cl ₄	Бесцветная маслянистая жидкость	—	—	—28,0	+180 (в инертной атмосфере) разл.
P ₂ J ₄	Бледно-оранжевые кристаллы	4,18	—19,76	+124,5	
PF ₃	Бесцветный газ	3,02*	—189	—151,5	—101,8
PCl ₃	Бесцветная жидкость	1,57	—81,0	—93,6	+74,8
PBr ₃	Бесцветная жидкость	2,87	—47,5	—40,5	+172,8
PJ ₃	Темно-красные кристаллы	3,89	—10,9	+61,2	>200 (разл.)
PF ₅	Бесцветный газ	4,49*	—381,4	—93,7	—84,5
PCl ₅	Зеленовато-белые кристаллы	2,11	—110,7	+167,0 (в запаянной трубке)	субл.
PBr ₅	Красно-желтые кристаллы	3,57(—79°)	—66	>100 (разл.)	разл.
POF ₃	Бесцветный газ	3,7*	—260	—39,8	—39,4
POCl ₃	Бесцветная жидкость	1,65	—151,0	+1,3	+105,8
POBr ₃	Бесцветные кристаллы	2,82	—114,6	+55,0	+191,7
PSCl ₃	Бесцветная жидкость	1,63	—	—35	125

* Плотность по воздуху.

рлет белый фосфор, химически с ним не взаимодействует. При 25° давление насыщенного пара ок. 130 мм рт. ст., теплота испарения 7,28 ккал/моль, $t_{\text{крит.}}$ 285,5°, диэлектрич. проницаемость 4,7 (20°). PCl₃ — хлорангидрид фосфористой к-ты и энергично взаимодействует с водой: $\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HCl}$. Легко присоединяет другие вещества и ведет себя как весьма ненасыщенное соединение. При окислении хлором PCl₃ образует PCl₅, при окислении кислородом — POCl₃, при нагревании в автоклаве PCl₃ и серы образуется PSCl₃. Известны комплексные соединения PCl₃, напр. PCl₃·PtCl₂ и Ni(PCl₃)₄. При длительном нагревании PCl₃ с PBr₃ образуются смешанные тригалогениды PCl₂Br и PClBr₂, однако они легко разлагаются. Углеводороды, в особенности олефины, реагируют с PCl₃ с образованием фосфиновых и фосфиновых к-т.

Получают PCl₃ сжиганием фосфора в струе сухого хлора или пропусканием хлора в р-р белого фосфора в CS₂. PCl₃ — исходное сырье для получения пентагалогенидов, оксигалогенидов и сульфогалогенидов фосфора, фосфористой к-ты, разнообразных фосфорорганич. соединений. PCl₃ — эффективное хлорирующее средство, применяется в произ-ве красителей, инсектицидов, фармацевтич. препаратов, поверхностно-активных веществ. Продукты взаимодействия PCl₃ с полимерными веществами, напр. с виниловыми соединениями, могут использоваться как ионообменные смолы. PCl₃ токсичен, сильно раздражает дыхательные пути, глаза, в жидком виде вызывает ожоги. Первая помощь: свежий воздух, промывание глаз 2%-ным р-ром борной к-ты, обожженных мест — содовым р-ром.

Фосфор пятихлористый (фосфора пентахлорид) PCl₅ — белые кристаллы, имеют зеленоватый оттенок из-за частичного разложения на PCl₃ и свободный хлор. Хорошо растворим в CS₂. Легко сублимируется. Давление пара 1 атм при 159°, $t_{\text{крит.}}$ 372°. Кристаллич. PCl₅ состоит из тетраэдрич. (PCl₄)⁺ и октаэдрич. (PCl₆)[−] ионов. Расстояния P—Cl в тетраэдре (PCl₄)⁺ равны 1,97 Å, расстояния P—Cl в (PCl₆)[−] равны 2,04 Å для четырех атомов Cl, лежащих в одной плоскости с атомом P, и 2,08 Å для двух атомов Cl, расположенных в вершинах. В парах PCl₅

диссоциирует: $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$, при 160° пар диссоциирован на 13,5%. Водой PCl₅ разлагается до оксихлорида фосфора: $\text{PCl}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{POCl}_3 + 2\text{HCl}$, к-рый при избытке H₂O переходит в фосфорную к-ту. PCl₅ — сильнейшее хлорирующее средство. При взаимодействии со спиртами образуются галогеналкилы: $\text{ROH} + \text{PCl}_5 = \text{RCl} + \text{HCl} + \text{POCl}_3$, с кислотами — хлорангидриды соответствующих кислот, напр.: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{PCl}_5 = \text{POCl}_3 + \text{HCl} + \text{CH}_3\text{COCl}$

Характерны для PCl₅ и реакции присоединения, напр. $\text{PCl}_5 + \text{AlCl}_3 = \text{PCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$. С нек-рыми фторидами металлов PCl₅ реагирует с образованием прочных солей гексафторфосфорной кислоты: $\text{PCl}_5 + 6\text{Me}^1\text{F} = \text{Me}^1\text{PF}_6 + 5\text{Me}^1\text{Cl}$. При взаимодействии с NH₄Cl образуются фосфонитрилхлориды (см. Фосфор): $x\text{PCl}_5 + x\text{NH}_4\text{Cl} = (\text{PNCl}_2)_x + 4x\text{HCl}$, где $x=3-7$.

Получают PCl₅ действием избытка хлора на PCl₃; в лабораторных условиях PCl₅ удобно синтезировать, пропуская хлор в р-р PCl₃ в CS₂ или CS₂. Токсич. действие PCl₅ такое же, как и PCl₃. Применяют PCl₅ как хлорирующий реактив для получения хлорангидридов к-т, фосфиновых к-т из олефинов, в произ-ве красителей, инсектицидов, лекарственных в-в; PCl₅ используется как катализатор в реакциях циклизации и перегруппировок, как диспергирующее средство при получении сплавов Al+Si.

Фосфора оксихлорид (фосфорилгалогенид, или хлорокись фосфора) POCl₃ — бесцветная жидкость с острым запахом, во влажном воздухе сильно

дымит. Структурная формула $\text{O}=\text{P}(\text{Cl})_2$. В молеку-

ле POCl₃ атом фосфора находится в центре искаженного тетраэдра, образованного атомами Cl и O. Расстояние P—Cl составляют 1,99±0,02 Å, расстояние P—O 1,45±0,03 Å, валентный угол Cl—P—Cl равен 103,6±2°. Поверхностное натяжение POCl₃ при 25° 31,6 дин/см, вязкость 1,065 сантипуа (25°); диэлектрич. проницаемость 13,7 (25°). POCl₃ — полярный растворитель, диссоциирует по схеме $\text{POCl}_3 \rightleftharpoons \text{POCl}_2^+ + \text{Cl}^-$ и растворяет нек-рые неорганич. в-ва, напр. 0,31 г/л NaCl, 0,46 г/л NH₄Cl. Конечным продуктом гидролиза POCl₃ в большом количестве H₂O является фосфорная к-та: $\text{POCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{HCl}$; при гидролизе POCl₃ в малом количестве горячей H₂O (1 моль POCl₃ на 1 моль H₂O) образуются высокополимерные полифосфорные к-ты (см. Фосфорные кислоты и фосфаты). Подобно три- и пентагалогенидам фосфора, POCl₃ образует довольно устойчивые продукты присоединения: $\text{POCl}_3 \cdot \text{BCl}_3$, $\text{POCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ и т. д. При нагревании в запаянной трубке смеси POCl₃ и P₂O₅ получены оксигалогениды фосфора, по составу отличающиеся от POCl₃, напр. пирофосфорилхлорид P₂O₂Cl₄; тетрафосфорилдекахлорид P₄O₄Cl₁₀ и т. д., к-рые можно рассматривать как галогениды конденсированных фосфорных к-т.

Получают оксихлорид фосфора пропусканием хлора через жидкий PCl₃ или окислением PCl₃ с помощью хлората калия, хлористого сульфурла: $\text{PCl}_3 + \text{SO}_2\text{Cl}_2 = \text{POCl}_3 + \text{SOCl}_2$. В последнем случае

образуется ценный побочный продукт — хлористый тионил SOCl_2 (см. *Тионил галогениды*). POCl_3 значительно токсичнее, чем PCl_3 , и даже в небольших концентрациях вызывает сильное раздражение органов дыхания. Как средство первой помощи можно использовать р-ры соды, борной к-ты, молока. POCl_3 используют в больших количествах для синтеза эфиров фосфорных к-т, к-рые применяют как *пластификаторы*, добавок к моторному топливу (напр., трикрезилфосфат). POCl_3 — важный реактив для получения инсектицидов (см. *Фосфорорганические инсектициды*), экстрагирующих средств (напр., трибутилфосфат), ионообменных смол (см. *Иониты*), негорючих гидравлич. жидкостей и т. д.

Фосфора сульфохлорид (тиохлорид фосфора, тиофосфорилхлорид) PSCl_3 — бесцветная, сильно преломляющая свет жидкость с неприятным запахом, растворяется в C_6H_6 и CS_2 . Структура молекулы и свойства PSCl_3 очень близки к таковым POCl_3 . В водных р-рах PSCl_3 гидролизуются до H_2S и H_3PO_4 . Получают PSCl_3 нагреванием смеси PCl_3 и серы в автоклаве в присутствии катализаторов (AlCl_3 , FeCl_3). Другой способ заключается во взаимодействии пентахлорида с сульфидом фосфора: $\text{P}_4\text{S}_{10} + 6\text{PCl}_5 = 10\text{PSCl}_3$. Сульфохлорид — важный реактив для введения Р-S-группы в органич. соединения. Так, при реакции PSCl_3 со спиртами, фенолами образуются эфиры тиофосфорных к-т, применяемые как *инсектициды* (напр., паратион).

Лит.: Везер В.-Д. ж., Фосфор и его соединения, пер. с англ., М., 1962, с. 175—213. В. П. Зломанов.

ФОСФОРА ОКИСЛЫ — соединения фосфора с кислородом, из к-рых наиболее изучены и важные практически пятиокиси P_2O_5 и трехокиси P_2O_3 (P_4O_6); свойства четырехокиси PO_2 или $(\text{PO}_2)_n$ исследованы недостаточно надежно. В литературе упоминаются т. наз. субокиси фосфора (P_4O , P_2O , P_2O_2), к-рые, по-видимому, являются полимерными соединениями.

Фосфора пятиокись (фосфорный ангидрид) P_2O_5 — наиболее устойчивый из всех ф. о.; белый, очень гигроскопичный порошок. Плотность пара отвечает ф-ле P_4O_{10} . Известны две аморфные, две жидкие и три кристаллич. формы P_2O_5 : гексагональная, или Н-форма (плотн. 2,28—2,31; т. пл. 420°, при 360° возгоняется); ромбическая, или О-форма (плотн. 2,72; т. пл. 562°, возгоняется при 605°); также ромбическая, или О'-форма (плотн. 2,89; т. пл. 580°, при 605° возгоняется). Н- и О-формы метастабильны и при нагревании переходят в стабильную О'-форму. Товарный продукт — белая снеговидная масса, представляет собой смесь гексагональной и аморфной форм. Состав Н-формы соответствует формуле P_4O_{10} ; О- и О'-формы являются бесконечными слоистыми полимерами состава $(\text{P}_2\text{O}_5)_n$. Во всех структурах пятиокиси фосфора данный атом фосфора тетраэдрически окружен четырьмя атомами кислорода, из к-рых три принадлежат также соседним тетраэдрам (PO_4), причём каждый атом кислорода — другому тетраэдру. Стандартная теплота образования ромбич. формы: $\Delta H_{298}^\circ = -360$ ккал/моль P_2O_5 ; аморфной:

$\Delta H_{298}^\circ = -367$ ккал/моль. Под действием света P_2O_5 люминесцирует зеленым светом, интенсивность к-рого возрастает с понижением темп-ры.

Пятиокись фосфора — эффективное обезвоживающее средство: при 25° давление паров воды над ней меньше 10^{-5} мм рт. ст. С водой реагирует с шипением (теплота растворения 35 ккал/моль), образуя смесь тетраметафосфорной, триполифосфорной и др. конденсированных фосфорных к-т. При соприкосновении с воздухом тотчас же становится влажной и расплывается в сиропообразную жидкость. P_2O_5 удаляет и химически связанную воду, напр. из безвод-

ной HNO_3 образуется N_2O_4 ; из органич. амидов — нитрилы и т. д. При взаимодействии P_2O_5 с металлами обычно образуется смесь фосфатов и фосфидов. С галогенами (за исключением фтора) P_2O_5 не взаимодействует, а с сухими HF , HCl и HBr образует оксигалогениды и метафосфорную к-ту. Реакция с галогенидами фосфора: $3\text{PCl}_5 + \text{P}_2\text{O}_5 = 5\text{POCl}_3$ протекает количественно. С основными окислами P_2O_5 образует конденсированные фосфаты или их производные. При высоких темп-рах P_2O_5 разрушает керамич. материалы и кварц.

P_2O_5 в промышленном масштабе получают сжиганием элементарного фосфора в избытке сухого воздуха. В присутствии следов влаги продукт сжигания загрязнен конденсированными фосфорными к-тами, а также низшими окислами, от к-рых его можно очистить возгонкой в вакууме или в струе кислорода.

Применяют фосфорный ангидрид как осушитель газов и жидкостей, а также в органич. синтезе для дегидратации нек-рых органич. соединений и в реакциях конденсации. При работе с P_2O_5 следует соблюдать осторожность, поскольку она раздражает слизистые оболочки, вызывает ожоги на коже.

Фосфора трехокись (фосфористый ангидрид) P_2O_3 — белая кристаллич. масса. Молекулярный вес в расплавленном состоянии, в растворе и в парах отвечает ф-ле P_4O_6 . Кристаллич. структура моноклинная, плотн. 2,13 (21°), т. пл. 23,8°, т. кип. 175,4°, $\Delta H_{298}^\circ = -270 \pm 9$ ккал/моль. При 70° давление насыщенного пара ок. 22 мм рт. ст. Растворяется в сероуглероде и бензоле. При нагревании выше 210° P_2O_3 разлагается: $\text{P}_4\text{O}_6 \rightarrow 3\text{PO}_2 + \text{P}$ (красный). При нагревании в струе воздуха трехокись переходит в пятиокись; медленное окисление идет даже при обычной темп-ре. Окисление под уменьшенным давлением сопровождается свечением. При взаимодействии с сухими O_2 и O_3 образуются пятиокись и четырехокись: $8\text{P}_4\text{O}_6 + 4\text{O}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 5\text{P}_4\text{O}_{10} + 3\text{P}_4\text{O}_{10}$. Получают трехокись сжиганием фосфора при ограниченном доступе воздуха. От образующейся одновременно пятиокиси трехокись можно отделить, пользуясь ее большей летучестью. Применяется P_2O_3 , напр., для получения производных фосфористой к-ты типа $(\text{NH}_2)_2\text{PON}$ и т. д.

Фосфора четырехокись (фосфора дьюокись) PO_2 , по-видимому, является полимером $(\text{PO}_2)_n$; прозрачные расплавляющиеся на воздухе кристаллы, плотн. 2,54, структура их неизвестна. Хорошо растворимы в воде. Состав водных р-ров четырехокиси точно неизвестен, хотя в них и обнаруживаются фосфористая и фосфорная к-ты. Четырехокись получают длительным нагреванием (несколько суток) трехокиси фосфора в запаянной вакуумированной трубке при 200—250° с последующей очисткой от примесей P_4 (красн.) и P_4O_{10} возгонкой в вакууме.

Лит.: Везер В.-Д. ж., Фосфор и его соединения, пер. с англ., М., 1962, с. 214—27; Farr T. D., Phosphorus. Properties of the element and some of its compounds, Chem. Engng Rept. 1950, № 8; Thilo F., Wiekert W., Z. anorg. und allgem. Chem., 1954, 277, 27. В. П. Зломанов.

ФОСФОРА ОПРЕДЕЛЕНИЕ — совокупность методов, с помощью к-рых наличие фосфора может быть качественно открыто и количественно определено в том или ином химич. соединении.

Присутствие свободного белого фосфора устанавливают кипячением исследуемого материала с водой, в месте охлаждения пара, в темноте наблюдается свечение (проба Митчерлиха). Для аналитич. определения исследуемые материалы обрабатывают HNO_3 , $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{F}_2$ или сплавляют с Na_2CO_3 , Na_2O_2 с последующим выщелачиванием сплава водой, при этом фосфор будет находиться в виде ионов PO_4^{3-} . С магnezальной смесью ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$) или мо-

либденовой жидкостью $[p-p (NH_4)_2MoO_4 \text{ в } HNO_3]$ образуются кристаллич. осадки соответственно фосфата $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ белого цвета и фосфорномолибдата $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2HNO_3 \cdot H_2O$ желтого цвета. Количественно фосфор определяют одним из след. 4 методов: весовым, объемным, фотометрическим, спектральным.

1. Весовое определение заключается в осаждении ионов PO_4^{3-} в виде $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ с последующим прокаливанием и взвешиванием пирофосфата магния $Mg_2P_2O_7$, или же осаждением в виде фосфорномолибдата и прокаливании при $500-550^\circ$ до $HPO_3 \cdot 12MoO_3$.

2. Объемное определение основано на добавлении к осадку фосфорномолибдата определенного количества титрованного р-ра щелочи, избыток к-рого оттитровывают р-ром кислоты в присутствии фенолфталеина (и формальдегида). Возможно ацидиметрич. титрование фосфата магния и аммония.

3. Для фотометрич. определения ионов PO_4^{3-} получают фосфорнованадомолибдатный комплекс желтого цвета, образующийся при взаимодействии фосфорной к-ты с ионами MoO_4^{2-} в присутствии NH_4VO_3 . Оптич.

плотности измеряют при 460 мкм. Известно много вариантов метода, основанного на восстановлении фосфорномолибденового комплекса до «молибденовой сани» солями Fe(II), гидразином, гидрохиноном, аскорбиновой к-той и др. и измерении оптич. плотности на спектрофотометре или фотоколориметре. Высокой чувствительностью ($\varepsilon = 25000$) и селективностью обладает метод, основанный на экстракции фосфорномолибдатного комплекса смесью бутанола-1 и хлороформа и измерении оптич. плотности при 340 мкм.

4. Эмиссионную спектроскопию применяют при определении 0,1—1,0% фосфора.

Для количественного определения фосфина PH_3 фосфорноватистой к-ты H_3PO_2 и гипофосфитов, фосфористой к-ты HPO_3 и фосфитов, фосфорноватой к-ты $H_4P_2O_6$ и гипофосфатов, метафосфорных к-т $(HPO_3)_n$, полифосфорных к-т $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ и пирофосфорной к-ты разработаны специальные титриметрич., фотометрич. и др. методы. Орто-, мета-, пиро- и полифосфаты разделяют хроматографически. Вследствие практич. важности определение фосфора в удобрениях рассматривается ниже.

В. П. Зломанов.

В фосфорсодержащих удобрениях определяют общую, водо-растворимую, усвояемую и свободную P_2O_5 .

Для определения P_2O_5 применяют весовые, фотоколориметрич. и объемные методы. В весовом методе (после извлечения фосфорной к-ты) P_2O_5 осаждают в виде $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. Осадок фильтруют, промывают, прокаливают до пирофосфата магния ($Mg_2P_2O_7$) и взвешивают. Применяют также осаждение P_2O_5 в виде фосфорномолибденовоксинолиновой соли с последующим взвешиванием полученного осадка. Фотоколориметрич. методы рекомендуются применять при содержании P_2O_5 не выше 20—25%. Один из фотоколориметрич. методов основан на измерении оптич. плотности синего р-ра фосфорномолибденового комплекса предположительного состава $(MoO_2 \cdot 4MoO_3)_2 \cdot H_3PO_4$. Другой метод основан на измерении оптич. плотности желтого р-ра фосфорномолибденованадиевого комплекса, отвечающего ф-ле $P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot 22MoO_3 \cdot nH_2O$. Из объемных методов применяют осаждение P_2O_5 в кислой среде в виде фосфорномолибденовокислого аммония. Полученный осадок растворяют в титрованном р-ре щелочи, избыток к-рой определяют титрованием кислотой.

Второй метод основан на титровании фосфорной к-ты щелочью после удаления мешающих титрованию катионов, путем пропускания через катионит раство-

ра, полученного извлечением соляной к-той или водой. Из раствора после катионирования отбирают две порции: в одной соляную к-ту и первый ион водорода фосфорной к-ты титруют едким натром до pH 4,6; в другой ту же кислоту и два иона водорода фосфорной к-ты титруют до pH 9,0. По разности между титрованиями (pH 9,0 и 4,6) находят содержание P_2O_5 .

Для определения свободной фосфорной к-ты суперфосфат обрабатывают водой и полученный раствор титруют щелочью с индикатором метиловым желтым до однозамещенной соли.

Р. Е. Ошерович.

В чугунах и сталях фосфор находится в твердом р-ре и в виде Fe_3P . Большинство химич. методов определения фосфора в металлах основано на взаимодействии ортофосфатов с различными реагентами. Поэтому все образующиеся соединения трехвалентного фосфора (PH_3 , H_3PO_3 и др.) должны быть предварительно окислены до ортофосфатов. В минералах, рудах и концентратах фосфор находится в виде ортофосфатов, поэтому для разложения навесок этих материалов можно применять неокисляющие кислоты или их смеси. При разложении металлов и сплавов, содержащих фосфор в виде фосфидов (Fe_3P , Si_2P и др.), для предотвращения образования летучего PH_3 применяют только окисляющие к-ты или их смеси: азотную, смесь азотной и соляной к-т, соляную к-ту, насыщенную бромом и др.

Металлы или сплавы, нерастворимые в кислотах, разлагают сплавлением с перекисью натрия; в этом случае анализируемый материал предварительно измельчают в порошок. После разложения навески металла или сплава в кислотах часть фосфора находится в виде соединений трехвалентного фосфора, для окисления к-рых до ортофосфорной к-ты обычно применяют $KMnO_4$. Хлорная к-та, нагретая до выделения ее паров, как окислитель, равноценна $KMnO_4$. Перекись натрия в расплавленном состоянии также окисляет соединения трехвалентного фосфора до ортофосфатов. Определение фосфора заканчивают весовым титриметрич. или фотометрич. методами. На более точные результаты при Ф. о. выше 0,05% дают весовые методы, для к-рых известно несколько вариантов.

Объемные методы определения фосфора применяются как маркировочные для определения выше 0,02% фосфора. Определение фосфора весовыми и объемными методами мешают соляная ($>10\%$), серная ($>10\%$) и фтористоводородная ($>5\%$) к-ты, а также титан, цирконий, четырехвалентный ванадий, большие количества кремния, вольфрама, ниобия, мышьяка и органич. соединения.

Визуальные колориметрич. методы определения фосфора широко применяют при содержании от 0,0004 до 0,1%, как экспрессные и маркировочные. Они основаны на образовании желтой фосфорномолибденовой гетерополиокислоты $H_3[P(Mo_{12}O_{40})] \cdot nH_2O$, к-рую экстрагируют эфиром и восстанавливают хлоридом олова до комплексного соединения, окрашенного в синий цвет; интенсивность окраски эфирного слоя сравнивают со шкалой эталонов. При определении фосфора визуальным колориметрич. методом применяют азотную к-ту. Оптимальное количество азотной к-ты в р-ре 10 об. %. Содержание хлорной к-ты в р-ре не должно превышать 20 об. %, т. к. эфир растворяется в более концентрированных р-рах кислоты, что сопровождается уменьшением объема эфирного слоя и приводит к завышенным результатам анализа. Соляная и серная к-ты обычно не применяются при визуальном колориметрич. определении фосфора. Основными достоинствами этих методов являются их достаточно высокая чувствительность и быстрота выполнения. Определению мешают высокие содержания хрома, никеля, меди, кобальта и др. элементов, ионы

к-рых окрашены или образуют окрашенные соединения с молибдатом аммония. Определению фосфора не мешает кремний при концентрации менее 0,04 г (в растворенном состоянии) в 100 мл р-ра, пятивалентный ванадий при содержании менее 0,06 г в 100 мл р-ра; при увеличении содержания пятивалентного ванадия результаты определения фосфора оказываются заниженными, а при содержании его более 0,1 г совсем прекращается образование фосфорномолибденовой гетерополиокислоты.

Фотоколориметрич. метод определения фосфора применяют при содержании от 0,0004 до 0,1%. Метод основан на образовании желтой фосфорномолибденовой гетерополиокислоты и последующем восстановлении ее в солянокислой среде ионами двухвалентного железа в присутствии солянокислого гидроксил-аминна до комплексного соединения, окрашенного в синий цвет. Азотная к-та мешает развитию окраски синего фосфорномолибденового комплексного соединения, приводя к заниженным результатам. Поэтому фотометрирование производят в солянокислой среде. При определении микроколичеств фосфора (0,0002—0,0004%) в металлах (Fe, Ti, Zr, Nb, Ni, W), а также в сплавах на основе меди, фосфор отделяют от основной массы элементов различными коллекторами. При определении фосфора в хромистых сталях, в металлич. хроме, феррохроме, хромовых рудах или концентратах (содержащих фосфор лишь в виде ортофосфатов) анализируемую навеску растворяют в хлорной к-те, а хром отделяют от фосфора в виде хлористого хрома. Известны также спектральный, радиометрич., нефелометрич., рефрактометрич., электроаналитич. и др. методы, не получившие широкого распространения. Фосфор имеет заметную тенденцию к образованию отдельных включений в чугунах и сталях; поэтому для анализа надо правильно выбирать среднюю пробу.

П. Я. Яковлев и А. И. Оржеховская.

Определение фосфора в органических соединениях, как правило, складывается из двух стадий: минерализации и аналитич. окончания. Наиболее широко применяют полумикро- и микрометоды. Для минерализации применяют сжигание вещества в запаянной трубке с конц. HNO_3 или смесью HNO_3 с H_2SO_4 ; сжигание по Кьельдалю с конц. серной к-той с добавлением окислителей (HNO_3 , HClO_4 , H_2O_2 и др.); сплавление со щелочами и окислителями (Na_2CO_3 и Na_2O_2 как порознь, так и вместе, иногда с добавлением сахарозы и KNO_3); сжигание в колбе, наполненной кислородом (в последние годы этот метод имеет преимущественное применение). Предложено также восстановительное разложение с металлич. К или Mg и сжигание в трубке в токе кислорода, позволяющее определять С, Н и Р одновременно. Выбор метода разложения определяется в основном летучестью и термич. устойчивостью анализируемого соединения. Во всех методах аналитич. окончания (кроме весового определения P_2O_5 после сжигания в трубке) фосфор определяется в виде иона PO_4^{3-} , поэтому обязательной заключительной стадией

минерализации является гидролиз фосфорносодержащих продуктов разложения с количественным переводом их в ортофосфат. Для аналитич. окончания используют те же методы, что и при анализе неорганич. веществ. Весовое определение фосфора — в виде пиросфосфата магния, фосфоромолибдата аммония или комплексов его с органич. осадителями (хинолин, стрихнин и др.). Для последнего варианта известно и титриметрич. окончание. Используется и титрование р-рами нитрата лантана, уранилацетата и цериметрич. титрование. Наиболее широко применяют спектрофотометрич. методы определения фосфора в виде «желтой» и «синей» фосфорномолибденовой и фосфорномо-

либденованадиевой к-т как в водной, так и в органич. среде (амилацетат и др.). Точность лучших из перечисленных микрометодов определения фосфора 1%.

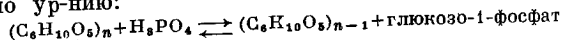
Т. М. Шанина.

Лит.: Кельман Ф. Н. [и др.], Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений, 2 изд., М., 1965; Дымов А. М., Технический анализ руд и металлов, 4 изд., М., 1949; его же, Технический анализ, М., 1964; Яковлев П. Я., Яковлева Е. Ф., Технический анализ в металлургии, М., 1963; Степин В. В. [и др.], Анализ черных металлов, сплавов и марганцевых руд, М., 1964; Федоров А. А., Новые методы определения фосфора, М., 1965; Губен-Вейль, Методы органической химии, т. 2, Методы анализа, [пер. с нем.], М., 1963; Гельман Н. Э., Шанина Т. М., Ж. аналит. химии, 1962, 17, вып. 8, 998; Ingram G., Methods of organic elemental microanalysis, L., 1962; Kirsten W. J., Carlsson M. E., Microchem. J., 1960, 4, 3.

ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ — см. Фотолуминесценция.

ФОСФОРИЛАЗЫ — ферменты, катализирующие расщепление гликозидных связей путем переноса гликозильного остатка на неорганич. фосфат; относятся к классу *трансфераз*. Название «Ф.» не находится в строгом соответствии с правилами современной номенклатуры и классификации ферментов, однако оно прочно вошло в обиход и поэтому сохранено как тривиальное название ряда ферментов.

Ф. широко распространены в природе. Они присутствуют в тканях животных и растений, а также в микроорганизмах. Важную группу Ф. образуют ферменты, катализирующие фосфорилиз поли- и дисахаридов и относящиеся к гексозилтрансферазам (подкласс 2.4.1). Важнейшим из них является α -1,4-глюканфосфорилаза (систематич. наименование α -1,4-глюканфосфорилаза, пифр 2.4.1.1), катализирующая фосфорилич. расщепление 1,4-гликозидных связей крахмала или гликогена по ур-нию:

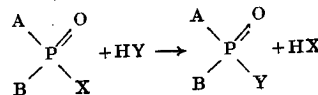


Выделенная в кристаллич. виде из животных тканей, α -глюканфосфорилаза представляет собой фосфопротеид с мол. в. 500 000. В состав активного центра фермента входит *пиридоксаль-5-фосфат* и фосфорилированный остаток серина. α -Глюканфосфорилаза весьма активный фермент: при 30° катализирует образование 8100 молей глюкозо-1-фосфата в 1 мин, на 10^5 г ферментного белка. Константа Михаэлиса для неорганич. фосфата $7 \cdot 10^{-3}$ М. Ингибитором фермента является *n*-меркурибензоат, что указывает на важную роль HS-групп в его каталитич. действии. Вместо фосфата, α -глюканфосфорилаза может использоваться как акцептор гликозильного остатка арсенат. α -Глюканфосфорилаза играет важную роль в обмене углеводов, катализируя расщепление и утилизацию *гликогена*; см. также *Трансгликозилирование* и *Трансферазы*.

Другую группу Ф. образуют ферменты, катализирующие фосфорилиз *нуклеозидов* (см. *Нуклеозидфосфорилазы*).

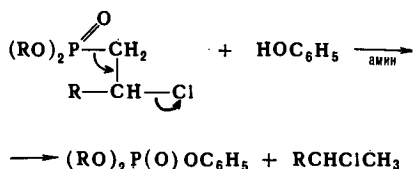
Лит.: Диксон М., Уэбб Э., Ферменты, пер. с англ., М., 1961; The enzymes, ed. P. D. Boyer [a. o.], v. 5, 2 ed., N. Y.—L., 1961.

ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ — замещение подвижного атома водорода остатками кислот фосфора

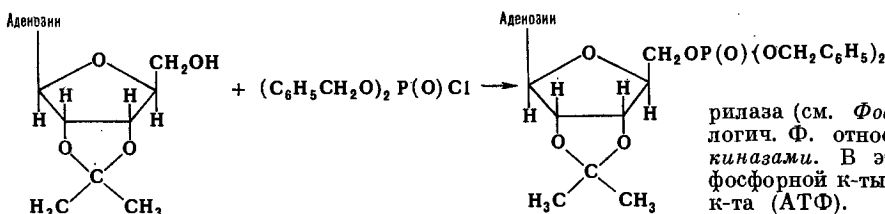


где А и В — различные заместители у атома фосфора (R—, RO—, RS—, R₂N—, Ar— и др.), Х — галоген или псевдогалогенная группа, а НУ — нуклеофильный реагент (спирт, фенол, кислота, амин и т. п.), подвергающийся Ф. В качестве фосфорилирующих агентов могут употребляться производные различных к-т фосфора (фосфорной, фосфоновой, фосфиновой и др.): галогенангидриды, ангидриды, псевдогалогенан-

гидриды и др. Частным случаем Ф. является гидролиз этих соединений. Фосфорилирующим действием обладают также нек-рые производные фосфиновых к-т, содержащие лабильные связи P—C:



Особый интерес представляют методы Ф. биологически важных субстратов, в частности разработанные Тоддом и сотр. способы синтеза мононуклеотидов. Авторами предложены методы избирательного Ф. оксигруппы рибозы различных рибонуклеозидов с использованием в качестве фосфорилирующих агентов чаще всего дибензил- и дифенилхлорфосфатов. Так, аденозин-5'-фосфат синтезировали следующим образом:



В последующем удалялись изопропилиденный остаток и бензильные группы. Разработаны методы, предотвращающие миграцию фосфорильной группы. Так, для получения дезоксирибонуклеотид-5'-фосфата (тимидин-5'-фосфата) на первой стадии получали 5'-О-тригилтимидин, ацетилирование 3'-оксигруппы которого и последующая обработка уксусной кислотой приводили к образованию 3'-О-ацетилтимидина; при его Ф. дибензилхлорфосфатом с последующим удалением ацетильной группы и бензильных остатков у фосфора получают тимидин-5'-фосфат.

Механизм Ф. состоит в бимолекулярном нуклеофильном замещении у атома фосфора (S_N2 -механизм, см. *Реакционная способность*), что было экспериментально доказано Вальденовским обращением при Ф. в работах с оптически активными фосфорсодержащими соединениями. Механизм Ф. характеризуется рядом особенностей и, в частности, одно из главных различий механизма Ф. от ацетилирования состоит в том, что если ацетилирование в переходном состоянии сопровождается раскрытием карбонильной группы, то при Ф. фосфорильная группа, как правило, не раскрывается. Согласно общепринятой точке зрения, переходное состояние при Ф. в наиболее типичном случае, напр. при гидролизе галогенангидридов к-т фосфора, имеет форму тригональной бипирамиды с атомом фосфора в центре (sp^3d -гибридизация).

Скорость Ф. зависит от условий реакции: Ф. катализируется основаниями и ионами металлов, а в ряде случаев и кислотами. Так, омыление фторангидридов и нек-рых эфиров к-т фосфора носит автокаталитич. характер и ускоряется с повышением концентрации водородных ионов. При соблюдении одинаковых условий реакции скорость Ф. нуклеофильных реагентов зависит от прочности связи P—X, величины положительного заряда на атоме фосфора, пространственных факторов и строения нуклеофильного реагента. Величина положительного заряда на атоме фосфора обусловлена индуктивным и мезомерным эффек-

тами ($p_\pi-d_\pi$ сопряжением) заместителей, связанных с атомом фосфора. На возможность $p_\pi-d_\pi$ сопряжения заместителей с реакционным центром указывает, в частности, снижение константы скорости Ф. в ряду $(R)_2POX$, $R'O(R)POX$, $(R'O)_2POX$ (где $R=C_2H_5$, $R'=CH_3$). Замена R- на RO-группу у атома фосфора приводит, как правило, к повышению энергии и энтропии активации.

Лит.: Cox J. R., Ramsay O. B., Chem. Revs., 1964, 64, № 4, 317; Hunsdon R. F., Green M., Angew. Chem., 1963, 75, № 1, 47; Корана Г., Новые направления в химии биологически важных эфиров фосфорной кислоты, пер. с англ., М., 1964; Перспективы развития органической химии, пер. с англ. и нем., М., 1959, с. 174; О'Брайн Р., Токсические эфиры кислот фосфора, пер. с англ., М., 1964. Н. А. Лошадкин.

Фосфорилирование биологическое — включение в молекулу биоорганич. соединения остатка фосфорной к-ты; осуществляется ферментативно. Простейший тип биологического Ф. составляют реакции, катализируемые различными *трансферазами*. В ходе этих реакций молекулы ди- или полисахаридов расщепляются, а освобождающиеся гликозильные остатки переносятся на фосфорную кислоту с образованием фосфорных эфиров соответствующих моносахаридов. Важнейшим представителем этой группы ферментов является α -глюкаифосфо-рилаза (см. *Фосфорилазы*). К другому типу биологич. Ф. относятся реакции, катализируемые *киназами*. В этих реакциях донором остатка фосфорной к-ты является аденозинтрифосфорная к-та (АТФ).

Биологическое Ф., осуществляемое путем фосфорилазных или фосфокиназных реакций, играет важную роль в *обмене веществ*, в частности в окислении и синтезе углеводов, фосфолипидов, белков и нуклеиновых к-т, поскольку большинство промежуточных соединений, участвующих в обмене этих классов веществ, подвергается превращениям только в фосфорилированной форме. Не менее важную роль играют нек-рые фосфокиназы в процессах образования и накопления АТФ, катализируя перенос макроэргич. фосфата между богатыми энергией фосфорилированными соединениями и АТФ (см. *Фосфокиназы* и *Макроэргические связи*).

Наиболее важное значение имеет особый тип биологич. Ф., наз. *окислительным фосфорилированием*, при котором реакция окисления сопряжена с фосфорилированием, приводящим к образованию АТФ. Процессы окислительного Ф. являются тем механизмом, благодаря которому живая клетка оказывается способной аккумулировать энергию окисления биологич. субстратов. Запасенная таким образом энергия м. б. использована затем для выполнения физиологических функций. Окислительное Ф. может осуществляться как на уровне первичных реакций окисления субстратов (субстратное Ф.), так и в дыхательной цепи — на уровне дальнейшего переноса электронов к кислороду (см. *Окисление биологическое*).

Примером субстратного фосфорилирования является образование АТФ в реакции гликолитич. оксидоредукции, катализируемой *триофосфатдегидрогеназой*, а также образование макроэргич. фосфатной связи в ходе расщепления сукцинил-кофермента А, образующегося при окислительном декарбоксилировании α -кетоглутаровой к-ты в *цикле трикарбоновых кислот*.

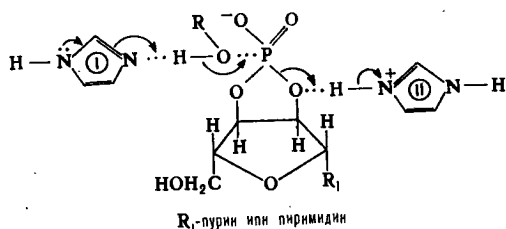
Основные реакции окислительного Ф. осуществляются в дыхательной цепи на разных уровнях транспорта электронов от переносчиков с более низким окислительно-восстановительным потенциалом к компонентам с более высоким потенциалом. Механизм и точ-

ное местоположение реакций окислительного Ф. в дыхательной цепи окончательно не выяснены, однако имеется много данных, указывающих на возможность трех актов окислительного Ф. в полной дыхательной цепи: при переносе электронов от восстановленных *никотинамиднуклеотидных коферментов* (НАД·Н₂) к *флавопротеидам*, от флавопротеидов к *цитохромам* и от цитохромов к О₂.

Эффективность окислительного Ф. выражается коэфф. Р/О, представляющим собой молярное отношение количества фосфата, этерифицированного в результате окисления того или иного субстрата, к количеству поглощенного кислорода. Напр., для окисления α-кетоглутаровой к-ты Р/О равен 4, для НАД·Н₂ — 3, а для янтарной к-ты — 2.

Нек-рые соединения (2,4-динитрофенол, барбитураты — амитал, тироксин) и антибиотики (антимицин) способны нарушать связь между переносом электронов и Ф.; такие соединения наз. *разобщающими ядами*.

За последние годы достигнуты определенные успехи в изучении молекулярного механизма действия ферментов, участвующих в переносе фосфорильной группы. Так, в результате исследования строения активного центра рибонуклеазы поджелудочной железы была показана, что в состав активного центра этого фермента входят две имидазольные группы, одна из к-рых находится в виде основания, а другая — протонирована. Предполагается, что первое имидазольное кольцо участвует в образовании водородной связи с молекулой воды или оксигруппой спирта, в то время как вторая имидазольная группа, находящаяся в протонированном состоянии, образует водородную связь с эфирным кислородом.



Если подходящим нуклеофильным реагентом является оксигруппа рибозы полинуклеотидной цепи рибонуклеиновой к-ты (РНК), то в результате Ф. эта цепь удлиняется на одно звено.

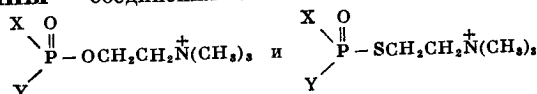
Более типичным для биологич. Ф. является случай, когда в активных центрах ферментов, участвующих в переносе фосфорильной группы, присутствуют ионы металлов. Показано, что в зависимости от природы металла могут быть образованы различные комплексы АТФ с ионами металлов. Так, ионы Mg, Ca и Zn предпочтительно образуют хелатные соединения с фосфатными группами в β- и γ-положениях АТФ, Cu²⁺ взаимодействуют с α- и β-фосфатными группами, а Mn²⁺, по-видимому, может взаимодействовать со всеми тремя группами. Наиболее эффективными катализаторами ферментативных реакций, как правило, являются ионы Cu, Zn, Mn и Ca; для этих элементов, по-видимому, общим можно считать наличие вакантных атомных орбит, на к-рые могут внедряться неподеленные пары электронов атома кислорода фосфорильной группы. Отмечена следующая закономерность в изменении стабильности металл-хелатных комплексов с АТФ: Mg > Ca > Sr > Ba. Снижение свободной энергии активации на стадии, определяющей скорость реакции, в чем, по существу, и состоит смысл катализа, реализуется двумя путями: а) «размазыванием»

зарядов при образовании переходного состояния и б) ступенчатостью реакции.

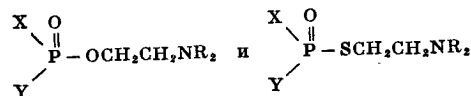
Помимо рассмотренных примеров биологич. Ф. различных метаболитов, большое значение имеет Ф. нек-рых ферментов, приводящее к инаktivации последних. Одной из наиболее важных в этом отношении реакций является Ф. оксигруппы серина — активного центра холинэстераз (см. *Фосфорорганические соединения и Холинэстеразы*).

Лит.: Северин С. Е., Биологическое окисление и окислительное фосфорилирование, в кн.: *Химические основы процессов жизнедеятельности*, М., 1962, с. 185; Кребс Г. А., Корнберг Г. Л., *Превращения энергии в живых системах*, пер. с англ., М., 1959; Скулачев В. П., *Соотношение окисления и фосфорилирования в дыхательной цепи*, М., 1962; Cohn M., Hughes T. R., *J. Biol. Chem.*, 1962, 237, № 1, 176; Lowenstein J. M., *Nature*, 1960, 187, № 4737, 570. В. Б. Стурчев. Н. А. Лошадкин.

ФОСФОРИЛХОЛИНЫ И ФОСФОРИЛТИОХОЛИНЫ — соединения типа

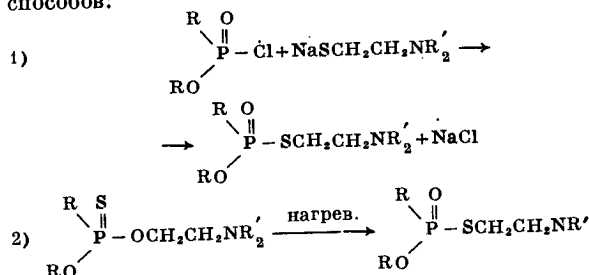


где X — алкильные или алкоксильные группы, Y — атом фтора или алкоксильный радикал. Вещества этого типа — твердые кристаллич. продукты, хорошо растворимые в воде. К этому же типу веществ относят их гомологи и соответствующие амины:

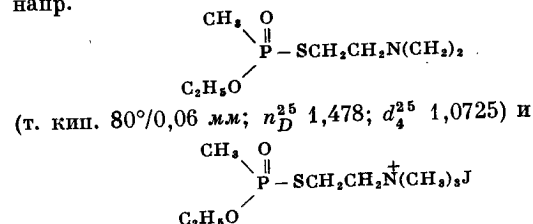


Последние представляют собой высококипящие жидкости, растворимые в воде и органич. растворителях. Ф. и ф. легко омыляются щелочами и энергично реагируют с хлорирующими агентами, что м. б. использовано для дегазации этих веществ; со спиртами и аминами они реагируют медленно, образуя соответствующие эфиры и амиды.

Нек-рые фосфорилхолины (напр., диалкиламиноэтилтиофосфонаты) м. б. получены одним из след. способов:

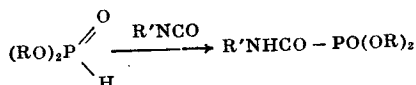


Отдельные представители фосфорилтиохолинов, напр.

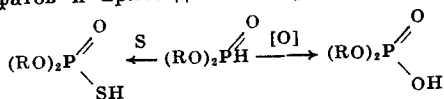


(т. пл. 110°), очень токсичны (0,05 и 0,03 мг/кг соответственно). Исключительно высокая токсичность отдельных представителей фосфорилтиохолинов определяется их структурным и электронным соответствием активному центру холинэстеразы (см. *Фосфорорганические отравляющие вещества*). Токсичность

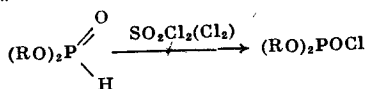
Диалкилфосфиты присоединяются также к изоцианатам



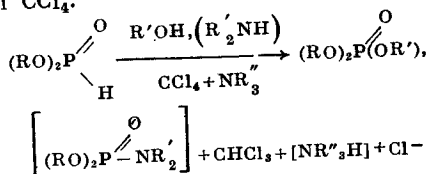
Аналогично реагируют RNCS. Фосфиты окисляются до фосфатов и присоединяют серу:



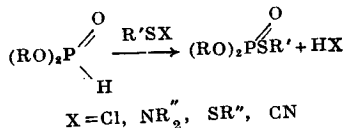
С хлором или хлористым сульфуром фосфиты дают хлорфосфаты:



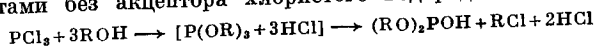
Кислые фосфиты реагируют со спиртами, а также первичными и вторичными аминами в присутствии оснований и CCl_4 :



Средние фосфаты и амидофосфаты образуются также из фосфитов и алкилгидохлоритов и хлораминов. Тнлофосфаты синтезируют из кислых фосфитов след. способом:

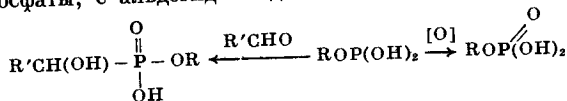


Диалкилфосфиты с реактивами Гриньяра образуют фосфиновые к-ты; с солями двухвалентной ртути превращаются в соединения со связью $P-Hg$ и т. д. Диалкилфосфиты получают реакцией PCl_3 со спиртами без акцептора хлористого водорода:



Высшие фосфиты обычно синтезируют методом переэтерификации. Диарилфосфиты получают гидролизом диарилхлорфосфитов и триарилфосфитов вычисленным количеством воды, а также из триарилфосфитов и H_3PO_3 и другими способами.

Моноалкил(арил)фосфиты изучены сравнительно мало. При окислении они образуют моноалкил(арил)фосфаты, с альдегидами дают кислые фосфонаты:



Получают монозамещенные Ф. к. э. гидролизом хлорангидридов Меншуткина или взаимодействием средних фосфитов с H_3PO_3 .

Ф. к. э. используют в пром-сти как антиоксиданты и стабилизаторы полимеров, а также для синтеза фосфорной кислоты эфиром.

Лит. см. при ст. Фосфорной кислоты эфиры.

Э. Е. Нифантьев.

ФОСФОРИСТЫЕ ВОДОРОДЫ — соединения фосфора с водородом, из к-рых известны фосфин PH_3 , дифосфин P_2H_4 и низшие гидриды фосфора.

Фосфин PH_3 — ядовитый бесцветный газ с запахом гнилой рыбы, плотн. по воздуху 1,2, т. кип.

—87,4°, т. пл. —133,8° (под давлением собственного пара 27,3 мм рт. ст.), $t_{крит.}$ 51°, $P_{крит.}$ 64 атм; плотн. жидкого PH_3 выражается ур-нием: $d=1,76705-0,0009222(t-20)$. Стандартная теплота образования

$\Delta H_{298}^\circ = 4,1$ ккал/моль. PH_3 — сильнейший восстано-

витель. При нагревании разлагается: $4PH_3 \rightarrow P_4 + 6H_2$. Окисление его кислородом происходит по цепному механизму, в определенном интервале концентраций (давлений) кислорода смесь $PH_3 + O_2$ воспламеняется (см. Цепные реакции). Чистый и сухой фосфин (не содержащий P_2H_4 , элементарного фосфора) на воздухе загорается при нагревании выше 100—140°. Продукты, полученные в результате окисления PH_3 , состоят из различных кислородных кислот фосфора (H_3PO_2 , H_3PO_3 , H_3PO_4 и т. д.) и воды. PH_3 восстанавливает соли металлов в растворах до фосфидов металлов и в нек-рых случаях до металлов: напр., $3CuSO_4 + 2PH_3 \rightarrow Cu_3P_2 + 3H_2SO_4$ или $8AgNO_3 + PH_3 + 4H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 8Ag + 8HNO_3$. С галогенидами фосфора реакция сопровождается выделением элементарного фосфора, напр. $3PCl_5 + PH_3 \rightarrow 4PCl_3 + 3HCl$ и далее: $2PCl_3 + 2PH_3 \rightarrow P_4 + 6HCl$.

Фосфин малорастворим в воде: при 25° и атмосферном давлении один объем воды растворяет ок. 0,25 объемов PH_3 . По химич. свойствам PH_3 несколько подобен аммиаку. Так, напр., аналогично солям аммония известны соли фосфония; как для NH_3 , так и для PH_3 характерны реакции присоединения типа $PH_3 + BF_3 = H_3P \cdot BF_3$; при замещении атомов водорода в PH_3 на органич. радикалы, подобно аминам, образуются органич. фосфины (см. Фосфорорганические соединения). Соли фосфония образуются при взаимодействии растворов HCl , HBr , HI с фосфористым водородом. По сравнению с солями аммония они менее устойчивы: давление паров, образующихся при разложении PH_4Cl , PH_4Br , PH_4I , составляет 1 атм соответственно при —30°, +40°, +70°; в воде или р-рах щелочей соли фосфония разлагаются с выделением PH_3 .

Фосфин получают с помощью след. реакций: 1) взаимодействием фосфидов с водой, напр. $AlP + 3H_2O \rightarrow PH_3 + Al(OH)_3$; 2) взаимодействием галогенидов фосфония с водой или щелочами: $PH_4J + NaOH \rightarrow NaJ + H_2O + PH_3$; 3) гидролизом фосфора: $P_4 + 3KOH + 3H_2O \rightarrow PH_3 + 3KH_2PO_2$; 4) термич. разложением низших кислот фосфора: $4H_3PO_3 \rightarrow 3H_3PO_4 + PH_3$.

Фосфин — чрезвычайно токсичный яд. Вредное воздействие оказывают даже незначительные количества PH_3 : 1—10 частей на 10⁶ частей воздуха. Признаки острого отравления: слабость, холодный пот, резкое ухудшение. Поэтому работа с веществами, выделяющими PH_3 под действием влаги воздуха (фосфиды Zn , Ca , Mg , Al , Na , соли фосфония), требует осторожности. Первая помощь — свежий воздух, искусственное дыхание.

Из жидкости, образующейся при конденсации паров PH_3 от —80° до 0°, выделен дифосфин P_2H_4 , т. кип. 56°, т. пл. —99°. В отличие от PH_3 , дифосфин самовоспламеняется. При нагревании выше 0° дифосфин разлагается с образованием PH_3 и твердых аморфных желтых гидридов фосфора: $(3x-y)P_2H_4 \rightarrow (4x-2y)PH_3 + 2P_xH_y$ (где $x > y$). Состав низших гидридов фосфора ранее описывался как P_2H_6 , P_3H_8 и т. д. Однако, по-видимому, они являются полимерами и во многих отношениях напоминают органич. пластмассы и фосфатные стекла.

Твердые низшие гидриды фосфора нерастворимы в обычных растворителях, включая спирт, воду, растворяются в расплавленном фосфоре и в нек-рой степени — дифосфине. На воздухе при комнатной темп-ре устойчивы, но легко окисляются сильными окислителями.

Лит.: Везер В.-Дж., Фосфор и его соединения, пер. с англ., М., 1962, с. 143—75; Рем и Г., Курс неорганической химии, пер. с нем., т. 1, М., 1963.

В. П. Зломанов.

ФОСФОРИТЫ — осадочные горные породы, важнейшей составной частью к-рых являются фосфатные минералы, близкие к фторапатиту (см. Апатит). Кроме фосфатов, в Ф. присутствуют кварц, халцедон, кальцит, доломит, глаукоцит и др. минералы, а также органич. вещество. Цвет Ф. зависит от состава породы: органич. вещество придает Ф. темный цвет, железо окисное — бурый тон, железо закисное — зеленоватый и др. Плотность Ф. 2,8—3,0, твердость по Моосу 2—4. Ф. содержат 5—35% P_2O_5 ; 2,5—12% R_2O_3 [$F_2O_3 + Al_2O_3$]; 2,5—18% CO_2 ; 2—6% MgO ; 10—50% нерастворимого остатка. Различают пластовые, желваковые и зернисто-ракушечные месторождения Ф. Пластовые Ф. залегают в виде мощных пластов фосфатизированной породы, мощность к-рых достигает 10—15 и более м. Желваковые Ф. представляют собой отдельные конкреции (желваки) разного размера (от 1—2 до 10—15 см), включенные в породу (песок, глина, мел) и неравномерно распределенные в ней. Мощность слоя обычно 0,25—0,75 м. Зернисто-ракушечные Ф. представляют собой породу, содержащую мелкие зерна фосфата, или фосфатизированные ракушки, сцементированные породой (песок, гранит, известняк). Мощность пластов от нескольких десятков сантиметров до 1—2 м.

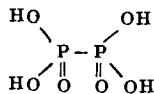
Важнейшие месторождения Ф. на территории СССР: в Казахской ССР (бассейн Каратау и в Актюбинской обл.), в Кировской, Ленинградской, Московской, Курской, Брянской, Калужской и др. областях РСФСР, в Эстонской ССР и др.; мировой известностью пользуются месторождения Ф. в США (Флорида, Теннесси, Западные штаты и др.) и Северной Африки (Марокко, Тунис, Алжир, ОАР). Имеются месторождения Ф. и в др. странах.

Ф. — исходное сырье для получения фосфорных удобрений.

Лит.: Гиммельфарб В. М., Классификация месторождений фосфоритов, в кн.: Труды Гос. н.-и. ин-та горно-химического сырья, вып. 2, М., 1955; е го ж е, Основные геологические закономерности размещения фосфоритных месторождений СССР, там же, вып. 5, М., 1959; е го ж е, Ж. Всес. хим. о-ва, 1962, 7, № 5, 495; Требования промышленности к качеству минерального сырья. Справочник для геологов, вып. 19 — Шерешевский А. И., Фосфатное сырье, 2 изд., М., 1959.

А. И. Шерешевский.

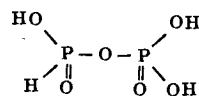
ФОСФОРНОВАТАЯ КИСЛОТА И ГИПОФОСФАТЫ. Фосфорноватая кислота (Ф. к.) $H_4P_2O_6$ — четырехосновная кислота средней силы. В Ф. к. имеется непосредственная связь между атомами фосфора:



Ф. к. — бесцветные кристаллы; т. пл. 70° (с разл.); теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -392$ ккал/моль. Ф. к. образует кристаллогидраты $H_4P_2O_6 \cdot H_2O$ и $H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O$, плавящиеся с разложением соответственно при 79,5—81,5° и 62—62,5°. На воздухе кристаллич. Ф. к. разлагается. Константы диссоциации Ф. к. при 25°: $K_1 = 6 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 1,5 \cdot 10^{-3}$; $K_3 = 5,4 \cdot 10^{-8}$; $K_4 = 9,3 \cdot 10^{-11}$. Разбавленные р-ры чистой Ф. к. могут сохраняться длительное время, но конц. ее р-ры разлагаются при нагревании выше 30°: $H_4P_2O_6 + H_2O = H_3PO_3 + H_3PO_4$. Ф. к. окисляется до H_3PO_4 лишь при действии сильных окислителей, напр. $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, с другой стороны, сама она окислителем не является.

При нагревании в вакууме смеси H_3PO_3 и H_3PO_4 или по реакции $PCl_3 + 2H_2O + H_3PO_4 = 3HCl + H_4P_2O_6$ получена трехосновная изофосфорноватая

кислота, имеющая тот же состав, что и Ф. к. Однако, в отличие от Ф. к., в изофосфорноватой к-те нет непосредственной связи между атомами фосфора:



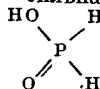
Изофосфорноватая к-та является основным продуктом разложения водных р-ров Ф. к. и в свою очередь в р-рах быстро гидролизуется до смеси H_3PO_3 и H_3PO_4 . Ф. к. выделяют из ее солей серной к-той или с помощью ионообменных смол.

Соли Ф. к. называются гипофосфатами. Гипофосфаты щелочных металлов ($Na_4P_2O_6 \cdot 10H_2O$, $Na_3HP_2O_6 \cdot 9H_2O$, $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$, $KH_2P_2O_6$) в воде умеренно растворимы, гипофосфаты Ca, Mg, Ba нерастворимы. Растворы гипофосфатов в обычных условиях устойчивы. При нагревании или в сильноокислительной среде происходит гидролиз: $Na_4P_2O_6 + H_2O = Na_2HPO_3 + Na_2HPO_4$. В кислой среде гипофосфаты не окисляются галогенами, HNO_3 , а с $KMnO_4$ взаимодействуют лишь при нагревании. В нейтральных р-рах гипофосфаты окисляются гипобромитом до пиррофосфатов: $Na_4P_2O_6 + NaOBr = Na_4P_2O_7 + NaBr$. Получают гипофосфаты окислением красного фосфора хлоритом натрия $NaClO_2$, нитратом меди $Cu(NO_3)_2$, щелочным р-ром перекиси водорода. Применяют гипофосфаты при изготовлении медицинских препаратов.

Лит.: Везер В.-Дж., Фосфор и его соединения, пер. с англ., М., 1962, с. 305—29, см. также при ст. Фосфорные кислоты и фосфаты.

В. П. Зломанов.

ФОСФОРНОВАТАЯ КИСЛОТА И ГИПОФОСФИТЫ. Фосфорноватистая кислота (Ф. к.) H_3PO_2 — сильная одноосновная к-та. Структурная ф-ла



. В анионе Ф. к. атом Р

окружен двумя атомами О и двумя атомами Н, расположенными по вершинам искаженного тетраэдра. Чистая Ф. к. — белые кристаллы; плотн. 1,49; т. пл. 26,5°, теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -145,5$ ккал/моль. Кристаллич. Ф. к. при хранении на холоду устойчива, но загрязненная легко разлагается. Расплавленная Ф. к. при нагревании выше 50° начинает разлагаться на смесь, состоящую из PH_3 , Р (красного), H_3PO_4 и H_2 . Константа диссоциации Ф. к. при 25°: $K = 8,9 \cdot 10^{-2}$. Ф. к. хорошо растворима в воде, концентрация товарной Ф. к. составляет 30—50%. В р-рах Ф. к. проявляет тенденцию к распаду с выделением H_3PO_3 , H_3PO_4 и H_2 , однако скорость распада без катализаторов (платиновая чернь, Pd, Cu) мала и становится заметной при высоких темп-рах или в сильнощелочной среде.

Ф. к. — сильный восстановитель; с конц. р-рами $NaOH$ взаимодействует с выделением водорода: $H_3PO_2 + NaOH = NaH_2PO_2 + H_2$, восстанавливает металлы (напр., Pt, Au, Ni, Hg и т. д.) из водных р-ров их солей, напр. $HgCl_2 + H_3PO_2 + H_2O = H_3PO_3 + 2HCl + Hg$. Реакция Ф. к. с PCl_3 сопровождается образованием красного Р.: $3H_3PO_2 + PCl_3 = 2H_3PO_3 + 2P + 3HCl$. Водородом в момент выделения Ф. к. восстанавливается до PH_3 . Однако в разб. р-рах на холоду Ф. к. не окисляется ни кислородом воздуха, ни иодом. Предполагается, что в р-рах Ф. к. существует равновесие таутомерных форм: $H_2PO(OH) \rightleftharpoons HP(OH)_2$. Выделяют Ф. к. из очищенных конц. р-ров ее солей серной к-той. В лабораторных условиях Ф. к. можно получить окислением PH_3 водной суспензией иода: $2I_2 + 2H_2O + PH_3 = 4HI + H_3PO_2$. Р-ры чистой H_3PO_2 готовят из NaH_2PO_2 с помощью ионообменных смол, напр. леватита.

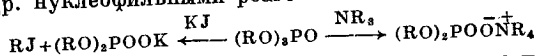
Соли Ф. к. — гипофосфиты, из к-рых известны $\text{Li}(\text{H}_2\text{PO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}(\text{H}_2\text{PO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ и нек-рые др. Гипофосфиты хорошо растворимы в воде [напр., при 25° растворимость $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ и $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ равна соответственно 14 г и 29 г на 100 г H_2O], а соли щелочных металлов — и в спирте. При нагревании выше 130° гипофосфиты, разлагаясь, выделяют PH_3 , Р (красный), фосфиты и фосфаты. Так же, как и Ф. к., гипофосфиты — сильные восстановители. Гипофосфиты получают обработкой белого фосфора р-рами $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и т. д., напр.: $2\text{P}_4 + 3\text{Ba}(\text{OH})_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{PH}_3 + 3\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$. Применяют гипофосфиты как восстановители при нанесении тонких металлич. покрытий, для приготовления лекарств против золотухи, рахита и т. д. Гипофосфиты нетоксичны.

Лит.: Везер В.-Дж., Фосфор и его соединения, пер. с англ., М., 1962, с. 282—90; см. также при ст. Фосфорные кислоты и фосфаты. В. П. Зломанов.

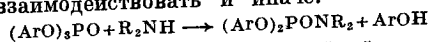
ФОСФОРНОВОЛЬФРАМОВАЯ КИСЛОТА $\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, мол. в. 2916,23 (безводная) — мелкие белые кристаллы, легко растворимые в воде. Ф. к. устойчива в кислых р-рах, при кипячении со щелочами разлагается на фосфат и вольфрамат. Содержание воды колеблется от 9 до 17%. Ф. к. количественно экстрагируется бутанолом, пентанолом. Ф. к. применяют для фотометрич. определения ванадия в виде растворимой фосфорновольфрамовованадиевой к-ты, окрашенной в желтый цвет ($\epsilon = 2000$, $\lambda = 400$ м.к.); мешают ионы, имеющие собственную окраску; метод применим для определения ванадия в силикатных породах, воде, сплавах. Ф. к. используют также при определении фенола, адреналина и цистина, для осаждения белков, органич. оснований и аминокислот. Ф. к. получают экстракцией эфиром из солянокислого р-ра фосфорновольфрамовокислого натрия.

Лит.: Никитина Е.А., Гетерополисоединения, М., 1962. В. А. Бодня.

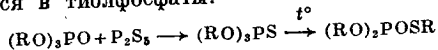
ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ЭФИРЫ (фосфаты). Известны трех типов: $(\text{RO})_3\text{PO}$, $(\text{RO})_2\text{POOH}$ и $\text{ROPO}(\text{OH})_2$. $(\text{RO})_3\text{PO}$, в отличие от ортоэфиров карбоновых к-т, плохо гидролизуются и только в жестких условиях вступают в реакцию переэтерификации. Простейшие триалкилфосфаты реагируют с аминами и др. нуклеофильными реагентами:



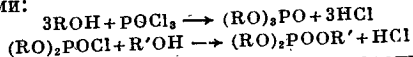
Арилфосфаты с первичными и вторичными аминами могут взаимодействовать и иначе:



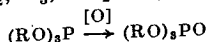
Полные фосфаты с пятикислотным фосфором превращаются в тиофосфаты, к-рые при нагревании изомеризуются в тиолфосфаты:



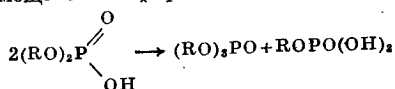
Средние фосфаты образуются при взаимодействии спиртов или фенолов с хлорокисью фосфора или хлорфосфатами:



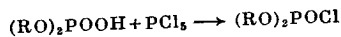
Триалкилфосфаты получают также окислением средних фосфитов (O_2 , O_3 , NO_2 и др.):



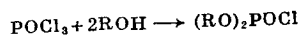
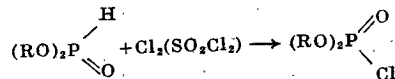
Двузамещенные эфиры менее стабильны, чем полные эфиры. При нагревании или хранении в присутствии к-т они диспропорционируют до средних фосфатов и монозамещенных эфиров:



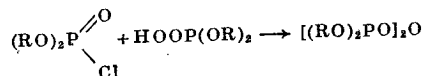
Двузамещенные фосфаты с PCl_5 , COCl_2 , SOCl_2 образуют хлорфосфаты, имеющие большое синтетич. значение:



Эти соединения получают также след. реакциями:

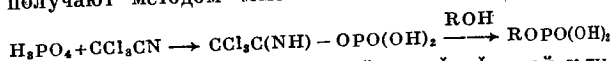


Диалкилфосфаты образуют с диалкилхлорфосфатами тетраалкилпирофосфаты:



Известны и другие способы получения двузамещенных эфиров.

Монозамещенные эфиры по химич. свойствам близки к двузамещенным, но еще менее стабильны; их получают методом «смешанных ангидридов», напр.:



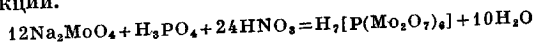
а также алкилированием солей ортофосфорной к-ты, гидролизом алкил (арил)дихлорфосфатов и другими способами.

Среди Ф. к. э. найдены пестициды, лекарственные вещества и др. физиологически активные соединения. Фосфаты используют как экстрагенты нек-рых металлов, поверхностно-активные соединения, пластификаторы, присадки к маслам, гидравлич. жидкости и т. д.

Нек-рые кислые Ф. к. э. распространены в организме и имеют очень важное значение для их жизнедеятельности (см., напр., *Аденозинфосфорные кислоты*, *Инозинфосфорные кислоты*).

Лит.: Химия и применение фосфорорганических соединений, М., 1957—62 (Труды первой и второй конференций); Houben-Weyl, Bd 12, Organische Phosphor-Verbindungen, Tl 2, Stuttgart, 1964. Э. Е. Нифантьев.

ФОСФОРМОЛИБДЕНОВАЯ КИСЛОТА $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, мол. в. 1861,31 (безводная) — желтые блестящие призмы, легко растворимые в воде. С ионами аммония Ф. к. дает малорастворимый фосформолибдат аммония, к-рый используют для гравиметрич. определения PO_4^{3-} . Ф. к. применяют для фотометрич. определения фосфора как без восстановления к-ты (желтая форма), так и с восстановлением (синяя форма $\lambda = 830$ м.к., $\epsilon = 27000$). Восстановителями служат $\text{Fe}(\text{II})$, гидразин, аскорбиновая к-та и др. Ф. к. экстрагируется бутанолом, этилацетатом, изоамиловым спиртом. Ф. к. применяют также для определения $\text{Sb}(\text{III})$; для осаждения органич. оснований, белков, алкалоидов; дает цветные реакции с эфирными р-рами смол, фенолами. Ф. к. получают по реакции:

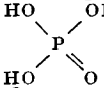


с последующим извлечением эфиром.

Лит. см. при ст. Фосфорновольфрамовая кислота. В. А. Бодня.

ФОСФОРНЫЕ КИСЛОТЫ И ФОСФАТЫ. Фосфорные кислоты (Ф. к.) — кислородные кислоты фосфора, образованные на основе фосфорного ангидрида P_2O_5 . Фосфаты (Ф.) — соли фосфорных к-т. Известны ортофосфорная к-та H_3PO_4 и ее соли — ортофосфаты, и конденсированные Ф. к. и соответствующие конденсированные фосфаты. В анионе Ф. к. и Ф. каждый атом Р окружен четырьмя атомами О, расположенными в вершинах тетраэдра. Ортофосфорная к-та и ортофосфаты построены из изолированных тетраэдров PO_4 , в конденсированных Ф. к. и Ф. тетраэдры PO_4 через

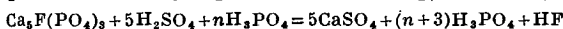
общие кислородные вершины объединены в фосфатные комплексы, содержащие от 2 до 10^5 атомов фосфора. Ортофосфорная кислота (фосфорная к-та) H_3PO_4 — бесцветные кристаллы, плотн. 1,87, т. пл. $42,35^\circ$, теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -309,4$

ккал/моль. Структурная ф-ла  . Рассто-

яния $P-O_I$, $P-O_{II}$, $P-O_{III}$, $P-O_{IV}$ в тетраэдрич. анионе PO_4 составляют соответственно 1,57; 1,57; 1,57 и 1,52 Å. Три атома O_I , O_{II} и O_{III} группы PO_4 связанные с атомами водорода, в свою очередь, связаны водородными связями с атомами кислорода других групп PO_4 . Валентные углы $HO-P-OH$ составляют 106° , угол $HO-P-O_{IV}$ 112° . Безводная H_3PO_4 склонна к переохлаждению. При нормальной темп-ре инертна и ниже 350° не восстанавливается углеродом и водородом. При повышенных темп-рах реагирует с большинством металлов и их оксидов, действуя даже на кварц, золото и т. д. Известен кристаллич. полугидрат $H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$, плавящийся при $29,3^\circ$. С водой H_3PO_4 смешивается во всех отношениях. Ортофосфорная к-та 3-основная; при 25° константы диссоциации: $K_1 = 7 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 8 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 4,8 \cdot 10^{-13}$. Физич. свойства 85%-ной H_3PO_4 при 25° : плотн. 1,885; уд. теплоемкость $0,493$ ккал/з.град ($20-120^\circ$); уд. электропроводн. $0,0780$ ом $^{-1}$.см $^{-1}$; вязкость 47 сантипуаз (20°). Кипение р-ров H_3PO_4 сопровождается разложением и образованием азотропной смеси, содержащей 91,1–92,1% P_2O_5 (чистая H_3PO_4 содержит 72,4% P_2O_5). Эта смесь кипит при 864° и давлении 760 мм рт. ст. Для H_3PO_4 окислительные и восстановительные свойства не характерны. При обычной темп-ре в водных р-рах H_3PO_4 взаимодействует лишь с щелочами: $H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$.

Взаимодействие H_3PO_4 с подвижными р-рами $(NH_4)_2MoO_4$ или $(NH_4)_2WO_4$ проходит при подогревании, при этом образуются соли фосфорной кислоты (см. *Гетерополиоксиды*), напр. $H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 = (NH_4)_3H_4[P(MoO_7)_6] + 21NH_4NO_3 + 10H_2O$. При повышенных темп-рах и пониженных давлениях H_3PO_4 реагирует со спиртами с образованием эфиров: $H_3PO_4 + 3ROH = (RO)_3PO + 3H_2O$. Однако чаще всего эфиры H_3PO_4 получают взаимодействием спиртов ROH с $POCl_3$ или PCl_5 , напр. $POCl_3 + 3C_2H_5OH = (C_2H_5)_3PO_4 + 3HCl$. Известны продукты замещения гидроксильных групп H_3PO_4 аминогруппами $(-NH_2)$ — а м и н о ф о с ф о р н ы е к и с л о т ы $(HO)_2PO(NH_2)$ и $HOPO(NH_2)_2$, представляющие собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Существует также кристаллич. триамид ортофосфорной кислоты $(NH_2)_3PO$. На влажном воздухе он неустойчив, получается при взаимодействии $POCl_3$ с NH_3 .

В лаборатории чистую H_3PO_4 удобно получить окислением элементарного фосфора 32%-ной HNO_3 : $3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$. В пром-сти H_3PO_4 получают экстракционным или термич. методом. Экстракционный, или сернокислотный, способ заключается в обработке измельченных природных фосфатов смесью серной и фосфорной к-т и в отделении образующейся H_3PO_4 от осадка $CaSO_4$ на фильтрах:



Термическую фосфорную кислоту получают восстановлением природных фосфатов до элементарного фосфора с последующим сжиганием его до пятиокиси фосфора, к-рая в избытке воды образует фосфорную к-ту (см. *Фосфор*): $P_4 + 5O_2 = 2P_2O_5$ и $P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$. Термич. фосфорная к-та отличается более высокой концентрацией и чис-

лотой (не содержит примесей Al , Fe , Ca и т. д.). Перспективным методом получения H_3PO_4 является окисление паров фосфора водяным паром при $600-900^\circ$ в присутствии катализаторов (Pt , Ti , Zr , Cu): $P_4 + 10H_2O = 2P_2O_5 + 10H_2$. В избытке водяных паров P_2O_5 переходит в H_3PO_4 , а водород является ценным побочным продуктом.

Фосфорная к-та — важный полупродукт для произ-ва удобрений, технич. реактивов, напр. фосфатов аммония, натрия, кальция и т. д. H_3PO_4 применяют в синтезе ряда органич. продуктов, в произ-ве активированного угля, для создания на металлах защитных покрытий. Очищенная, или т. наз. пищевая H_3PO_4 , применяется в произ-ве безалкогольных напитков, фармацевтич. препаратов, для приготовления кормовых концентратов и т. д.

О р т о ф о с ф а т ы — соли ортофосфорной к-ты. Содержащийся в ортофосфатах ион PO_4^{3-} имеет структуру тетраэдра, расстояние $P-O$ составляет 1,54–1,60 Å. Известны однозамещенные [напр., KH_2PO_4 , $Ca(H_2PO_4)_2$ и др.], двузамещенные [напр., $(NH_4)_2HPO_4$, NH_4NaHPO_4 и т. д.] и трехзамещенные [напр., $Ca_3(PO_4)_2$, NH_4MgPO_4 и т. д.] ортофосфаты. При прокаливании кислых ортофосфатов в зависимости от условий нагревания образуются кольцевые мета- или цепные полифосфаты. Средние ортофосфаты $Me_3^I PO_4$ при прокаливании не изменяются. Однако, если катион термически неустойчив, то происходит распад с выделением летучих продуктов, напр. $2MgNH_4PO_4 = 2NH_3 + Mg_2P_2O_7 + H_2O$. Однозамещенные ортофосфаты растворимы в воде, из двузамещенных и трехзамещенных растворимы только соли щелочных металлов и аммония. В водных р-рах ортофосфаты щелочных металлов гидролизуются, напр. pH 1%-ных р-ров NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 и Na_3PO_4 составляют соответственно: 4,6; 8,9 и 12,1. Большинство ортофосфатов, кроме ортофосфатов Bi , Sn , Ti , Zr , Hf , Th , растворимы в сильных к-тах.

Растворимые в воде ортофосфаты получают добавлением необходимых количеств H_3PO_4 к р-рам гидрооксидов или карбонатов, нерастворимые ортофосфаты получают с помощью реакции обмена, напр. $2Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4 + 3NaNO_3 + NaH_2PO_4$. Ортофосфаты Ca , NH_4^+ используются в произ-ве фосфорных удобрений, эмалей, матовых стекол, в фармацевтической пром-сти, в произ-ве огнестойких материалов. Кристаллы однозамещенных ортофосфатов Ca и NH_4^+ — ценные сегнето- и пьезоэлектрич. материалы. Органич. производные ортофосфатов играют важную роль в жизнедеятельных процессах (см., напр., *Нуклеиновые кислоты*, *Фосфатиды*, *Нуклеотиды*).

К о н д е н с и р о в а н н ы е ф о с ф о р н ы е к и с л о т ы и к о н д е н с и р о в а н н ы е ф о с ф а т ы в зависимости от способа соединения тетраэдрич. групп PO_4^{3-} в фосфатные комплексы подразделяются на полифосфорные кислоты и полифосфаты, метафосфорные кислоты и метафосфаты и ультрафосфаты. Полифосфорные к-ты и полифосфаты построены из тетраэдров, соединенных в цепи $-PO_3-O-PO_3-$, причем цепи могут содержать до 10^5 атомов P . В метафосфорных к-тах и метафосфатах тетраэдры PO_4^{3-} образуют замкнутые кольца. Ультрафосфаты построены из разветвленных цепей и колец. Иногда различают и з о м е т а ф о с ф а т ы, содержащие одно кольцо и несколько цепей из тетраэдров PO_4^{3-} , и и з о п о л и ф о с ф а т ы, содержащие разветвленные цепи из фосфатных групп PO_4^{3-} . Однако изучены они недостаточно. Из-за процессов перестройки в

расплавах или растворах цепи и кольца конденсированных кислот и фосфатов непрерывно разрушаются и образуются вновь. Поэтому состав их является сложным и выделение индивидуальных соединений представляет значительные трудности.

Из аморфных полифосфорных к-т общего состава $H_n + 2P_nO_{3n+1}$ в кристаллич. виде выделена лишь пирогликофосфорная (дифосфорная) кислота $H_4P_2O_7$ — бесцветные кристаллы, т. пл. 61° ; теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -538$ ккал/моль. Ион $P_2O_4^{4-}$ построен из двух тетраэдров PO_4^{3-} с общим атомом кислорода; расстояние между этим атомом О и атомами Р составляет 1,63 Å, валентный угол $P-O-P$ 134° . Длина остальных связей $P-O$ равна 1,48 Å. $H_4P_2O_7$ очень гигроскопична, в расплавах разлагается на смесь, содержащую ортофосфорную к-ту и полифосфорные к-ты, в к-рых число атомов фосфора больше, чем в $H_4P_2O_7$. В воде $H_4P_2O_7$ растворяется хорошо и является более сильной к-той, чем H_3PO_4 . Пирогликофосфорная к-та четырехосновна, константы диссоциации при 25° составляют: $K_1=10^{-1}$, $K_2=10^{-2}$, $K_3=2,7 \cdot 10^{-7}$, $K_4=2,4 \cdot 10^{-10}$. Другие полифосфорные к-ты — триполифосфорная $H_5P_3O_{10}$ и тетраполифосфорная $H_6P_4O_{13}$ известны в виде солей и в разб. р-рах. $H_5P_3O_{10}$ и $H_6P_4O_{13}$ — более сильные к-ты, чем H_3PO_4 и $H_4P_2O_7$, напр. в р-рах $H_5P_3O_{10}$ первый водородный ион полностью диссоциирован, константы диссоциации других ионов водорода составляют при 25° : $K_2=10^{-1,1}$, $K_3=10^{-2,3}$; $K_4=10^{-6,28}$, $K_5=10^{-8,9}$. Существование полифосфорных к-т, содержащих от 5 до 12 атомов фосфора (напр., $H_7P_5O_{16}$, $H_8P_6O_{19}$ и т. д.), доказано методом бумажной хроматографии. Для полифосфорных к-т наблюдается закономерность: с увеличением числа атомов Р в анионе сила к-ты растет, причем число сильно диссоциированных ионов водорода равно числу атомов фосфора. В водных р-рах полифосфорные к-ты гидролизуются до H_3PO_4 .

Основной метод приготовления чистых р-ров полифосфорных к-т — пропускание р-ров их солей через колонку с катионитом. Кристаллич. $H_4P_2O_7$ получают медленной (ок. месяца) кристаллизацией из р-ров H_3PO_4 , упаренных до состава с молярным отношением $H_2O : P_2O_5 = 2$.

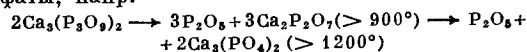
Полифосфаты — соли полифосфорных к-т; состав полифосфатов обычно соответствует молярному отношению $1 \leq Me_2O : P_2O_5 \leq 2$. Описаны кристаллич. и аморфные, стеклообразные полифосфаты. В кристаллич. виде известны пирогликофосфаты, напр. $NaH_2P_2O_7$, $Na_2H_2P_2O_7$, $Na_3HP_2O_7$, $Na_4P_2O_7$, триполифосфаты, напр. $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$, тетраполифосфаты, напр. $Pb_2P_4O_{13}$, а также высокополимерные кристаллич. соль Мадрелла и соль Курроля. Обе соли построены из спиралеобразных цепей, содержащих 16—80 тетраэдров PO_4^{3-} . Примером стеклообразных полифосфатов является растворимая в воде с о л ь Грэма, к-рую иногда называют «гексаметафосфатом», поскольку состав ее близок к метафосфатам, т. е. $Na_2O : P_2O_5 = 1$.

В расплавах полифосфаты разлагаются. В воде растворимы лишь полифосфаты щелочных металлов. В р-рах полифосфаты более устойчивы, чем соответствующие поликислоты, однако при кипячении разрушаются до ортофосфатов. Цепные полифосфаты — типичные полиэлектролиты, для них характерно образование растворимых в H_2O комплексов с ионами щелочных и щелочноземельных металлов, полифосфаты с длинными цепями свертывают белок. С цепной структурой полифосфатов связаны и такие физич. свойства, как высокая вязкость, оптич. и электр. анизотропия. Получают полифосфаты дегидратацией кислых ортофосфатов при соблюдении определенных

режимов нагревания и охлаждения. Напр., при нагревании NaH_2PO_4 до $250-300^\circ$ образуется кислый пирогликофосфат: $2NaH_2PO_4 = Na_2H_2P_2O_7 + H_2O$; при темп-ре 450° из NaH_2PO_4 выделена соль Мадрелла, а при быстром охлаждении расплава соли NaH_2PO_4 , нагретого до 620° , образуется соль Грэма. Применяют полифосфаты как ионообменные смолы, как петиизирующие и дефлокулирующие реактивы в произв-ве моющих средств, для умягчения воды и удаления накипи.

Метафосфорные кислоты — бесцветные стеклообразные вещества общего состава $H_nP_nO_{3n}$, где $n=3-8$. В кристаллич. состоянии не изучены. В расплаве, водных р-рах находятся в виде полимеров, имеющих кольцевую структуру. Мономерная к-та HPO_3 и ее соли не существуют. Метафосфорные к-ты являются очень сильными и не имеют слабодиссоциированных водородных ионов. В водных р-рах кольцевые метафосфорные к-ты постепенно расщепляются до цепных полифосфорных к-т, напр. триметафосфорная к-та до триполифосфорной к-ты: $(HPO_3)_3 + H_2O = H_5P_3O_{10}$. Образуются метафосфорные к-ты при упаривании водных р-ров ортофосфорной к-ты (или добавлением P_2O_5 к H_3PO_4) до состава с молярным отношением $H_2O : P_2O_5 = 1$. Водные р-ры метафосфорных к-т ($H_3P_3O_9$ и $H_4P_4O_{12}$) получаются из метафосфатов при помощи катионообменных смол.

Метафосфаты — соли метафосфорных кислот; их состав соответствует молярному отношению $Me_2O : P_2O_5 = 1$. Многие метафосфаты выделены в кристаллич. форме, напр. $Na_3P_3O_9$, $Na_4P_4O_{12}$, $Ca_3(P_3O_9)_2$ и т. д. При прокаливании они с отщеплением P_2O_5 переходят в пиро-, затем в ортофосфаты, напр.



Метафосфаты щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде, растворимости метафосфатов Ag, Са, Си и т. д. составляет несколько граммов на 1 л H_2O и они более растворимы по сравнению с соответствующими полифосфатами. В нейтральных водных р-рах при 25° метафосфаты аналогично полифосфатам очень стабильны. Однако в сильнощелочных р-рах, в к-рых цепные полифосфаты относительно устойчивы, кольца быстро расщепляются с образованием цепей. Метафосфаты готовят из ортофосфатов или пятиокси фосфора. Напр., триметафосфат $Na_3P_3O_9$ получают нагреванием NaH_2PO_4 до $500-600^\circ$ в течение нескольких минут. Тетраметафосфат $Na_4P_4O_{12}$ образуется при взаимодействии P_2O_5 с р-ром соды на холоду.

Состав ультрафосфатов соответствует молярному отношению: $0 < Me_2O : P_2O_5 < 1$. Ультрафосфаты плохо растворяются в воде, растворение нек-рых ультрафосфатов сопровождается растрескиванием, что связано с наличием поперечных связей в их структурах. В отличие от мета- и полифосфатов, ультрафосфаты легко гидролизуются с образованием различных поли- и метафосфатов. Ультрафосфаты аморфны и изучены недостаточно. В кристаллич. состоянии выделены только $CaO \cdot 5P_2O_5$ и $2CaO \cdot 3P_2O_5$.

Лит.: Везер В.-Дж., Фосфор и его соединения, пер. с англ., М., 1962, с. 330—610; Егоров А. П., Шерешевский А. И., Шматенков И. В., Общая химическая технология неорганических веществ, 4 изд., М., 1964; Вагманн В., Фосфорная кислота, фосфаты и фосфорные удобрения, пер. с англ., М., 1957; см. также лит. при ст. Фосфор.

В. П. Зломанов.

ФОСФОРНЫЕ УДОБРЕНИЯ — минеральные удобрения, в к-рых основным питательным для растений элементом является фосфор. Содержание фосфора в удобрениях исчисляют в процентах P_2O_5 . По степени растворимости Ф. у. делятся на: воднорастворимые (суперфосфат, двойной и обогащенный суперфосфат, аммонизированный суперфосфат); цитратнорастворимые, растворимые в услов-

ном аммиачном р-ре лимоннокислого аммония (реактив Петермана, преципитат), лимоннорастворимые, растворимые в 2%-ном р-ре лимонной кислоты (обесфторенный фосфат — см. *Фосфаты кормовые*), — термофосфаты, магниевый плавненный фосфат, метафосфат кальция, фосфатные шлаки; труднорастворимые (фосфоритная мука, костяная мука). Наиболее универсальны воднорастворимые Ф. у.; они применяются на всех почвах, при всех способах внесения, под все культуры. Цитратно- и лимоннорастворимые Ф. у. применяют преим. в качестве разбросного удобрения. Труднорастворимые Ф. у. применяют только на кислых почвах в качестве основного удобрения под вспашку, обычно в повышенных дозах против растворимых удобрений.

Сырьем для производства большинства Ф. у. служат *апатиты* и *фосфориты*. Переработку природных фосфатов в Ф. у. производят: 1) разложением серной, фосфорной, азотной или соляной к-тами; 2) электролизом. Восстановлением природных фосфатов и последующим окислением возогнанного фосфора с получением термич. фосфорной к-ты, применяемой для произ-ва двойного суперфосфата и нек-рых сложных удобрений; 3) гидролизом. Переработкой природных фосфатов, сопровождающейся удалением фтора и переводом фосфата в цитратно- или лимоннорастворимую (усвояемую) форму (при произ-ве обесфторенных фосфатов); 4) сплавлением или спеканием при высокой темп-ре природных фосфатов с соединениями щелочных или щелочноземельных металлов (при произ-ве термофосфатов); 5) дроблением, сушкой и тонким измельчением фосфоритов (при произ-ве фосфоритной муки). Нек-рое количество Ф. у. получают при размоле фосфатных шлаков. Содержание P_2O_5 в наиболее распространенных Ф. у. см. *Минеральные удобрения*.

Ф. у. благотворно влияют на рост и развитие растений (повышают в урожае долю зерна и его крупность, увеличивают содержание сахара в свекле, крахмала в картофеле, улучшают качество волокна и повышают урожай семян льна).

Лит.: Позин М. Е., Технология минеральных удобрений, 3 изд., Л.—М., 1965; Ваггаман В., Фосфорная кислота, фосфаты и фосфорные удобрения, пер. с англ., М., 1957; Кельман Ф. Н., Вруцкис Е. В., Ошерович Р. Х., Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений, М., 1965; Справочник по минеральным удобрениям. Теория и практика применения, М., 1960; Справочник по удобрениям, 3 изд., М., 1964; Прян и шняков Д. Н., Избр. сочинения, т. 1, Агрохимия, М., 1963; Соколов А. В., Агрохимия фосфора, М.—Л., 1950.

А. И. Шерешевский.

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ

ИНСЕКТИЦИДЫ — органич. производные фосфорной, тиофосфорной, дитиофосфорной, пиротрифосфорной и фосфоновой к-т, применяемые для борьбы с вредителями растений, эктопаразитами домашних животных и синантропными насекомыми.

Достоинством Ф. и. является то, что, в отличие от хлорорганич. инсектицидов, стабильность Ф. и. на растениях и во внешней среде сравнительно невелика: они быстро разлагаются, не оставляя ядовитых для человека и животных остатков. К недостаткам Ф. и. следует отнести сравнительно высокую острую токсичность многих соединений этого типа. Механизм действия большинства Ф. и. на насекомых и животных основан на блокировании жизненно важных ферментов, в первую очередь холинэстеразы. Большинство Ф. и. плохо растворимо в воде, растворимо в большинстве органич. растворителей. Ниже приводятся краткие данные об основных Ф. и., в к-рых сведения о токсичности Ф. и. (ЛД₅₀) приведены для крыс при оральном введении (через рот).

Авенин [О,О-диметил-N-(изопропоксикарбамидо)-фосфат] $(C_8H_{15}O_4P)(O)NHCOC_2H_5$ — маслообразная жидкость, при нагревании не перегоняется (разлагается), не токсичен;

применяют для обработки семян сахарной свеклы против долгоносика; обладает системным действием (см. *Инсектициды*).

Азунтол [резистокс; мускатокс; кумофос; О,О-диэтил-О-(3-хлор-4-метилкумаринил-7) тиофосфат] (I) — кристаллич. порошок, т. пл. 95°, мало растворим в воде и органич. растворителях, ЛД₅₀ 55—200 мг/кг; инсектицид контактного действия; применяют для борьбы с мухами и эктопаразитами домашних животных.

Видрин [О,О-диметил-О-(1-N,N-диметилкарбамидо-1-пропенил)-фосфат] — жидкость, $(CH_3O)_2P(O)OC=CHCON(CH_3)_2$

смешивается с водой во всех отношениях, ЛД₅₀ 15—22 мг/кг; применяют для борьбы с различными вредителями хлопчатника и др. культур.

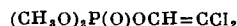
Вирлан {О,О-диэтил-О-[2-хлор-1(2,4-дихлорфенил)винил] фосфат} — маслянистая жидкость, $(C_2H_5O)_2P(O)OC=CHCl$

ЛД₅₀ 10—39 мг/кг; применяют для борьбы с морковной и луковой мухой.

Вромофос (О,О-диметил-О-2,5-дихлор-4-бром-фенилтиофосфат) (II) — кристаллич. продукт, т. пл. 51—52°, ЛД₅₀ 2000 мг/кг; контактный инсектицид.

Гузатион-А [О,О-диэтил-S-(3,4-дигидро-4-кето-1,2,3-бензотриазинил-3-метилдитиофосфат) (III) — бесцветные иглы, т. пл. 53°, нерастворим в воде, растворим в органич. растворителях, ЛД₅₀ 12—17 мг/кг; применяют для борьбы с листогрызущими насекомыми.

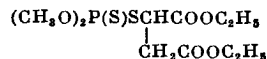
ДДВФ [нуван; вапона; дихлорфос; О,О-диметил-О-(2,2-дихлорвинил) фосфат] — бесцветная приятно пахнущая жид-



кость, т. кип. 74°/1 мм, ЛД₅₀ 80 мг/кг; применяют против мух, комаров и др. летающих насекомых.

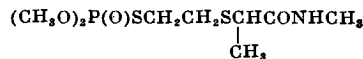
Диазинон [базудин, экзодин; О,О-диэтил-О-(2-изопропил-4-метилпирамидал-6-тиофосфат) (IV) — маслообразная жидкость, т. кип. 125°/1 мм, ЛД₅₀ 76—108 мг/кг; применяют как инсектицид широкого диапазона действия.

Карбофос [малатион; О,О-диметил-S-(1,2-дикарбэтоксифил) дитиофосфат] — светло-желтая маслянистая жидкость, т. кип. 120°/0,2 мм,



ЛД₅₀ 900—1200 мг/кг; применяют как инсектицид широкого диапазона действия (на фруктовых, овощных и полевых культурах); обладает также акарицидными свойствами.

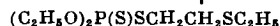
Киль валь [вампидотион; О,О-диэтил-S-2-(N-метилкарбамидовил-1-меркапто)этилдитиофосфат] —



твердый продукт, т. пл. 46—48°, хорошо растворим в воде и органич. растворителях, ЛД₅₀ 35—105 мг/кг; применяют против сосущих вредителей различных культур.

Субайцид [байтекс; фентион; О,О-диметил-О-(3-метил-4-метилмеркаптофенил) тиофосфат] (V) — маслянистая жидкость, т. кип. 105°/0,01 мм, ЛД₅₀ 215—245 мг/кг; применяют для борьбы с тлей и синантропными насекомыми, менее эффективен к клещам.

М-74 {дисистон; дитиосистокс; тиодеметон; О,О-диэтил-S-[2-(этилмеркапто)этил]дитиофосфат} —



маслообразная жидкость, т. кип. 128°/1 мм, ЛД₅₀ 2—12 мг/кг, инсектицид системного действия; применяют в гранулированном виде, путем внесения в почву.

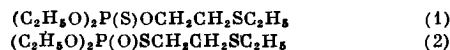
М-81 {тиометон; интратион; экатин; О,О-диметил-S-[2-(этилмеркапто)этил]дитиофосфат} — бесцветная маслянистая жидкость, т. кип. 121°/1 мм, ЛД₅₀ 70—100 мг/кг; применяют



как системный инсектицид для опрыскивания хлопчатника, садов, сахарной свеклы и др.

Меназон [сайфос О,О-диметил-S-(4,6-диамино-1,3,5-триазинил-2-метил) дитиофосфат] (VI) — кристаллич. порошок, т. пл. 160—162°, ЛД₅₀ 900 мг/кг; применяют для борьбы с тлей, обладает системным действием.

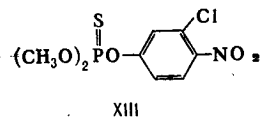
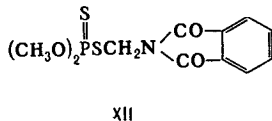
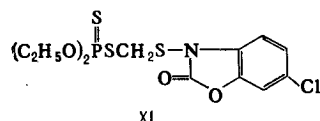
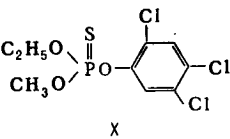
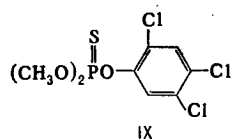
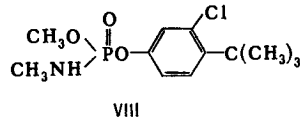
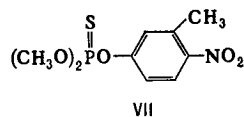
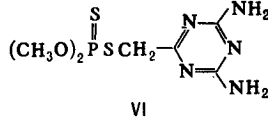
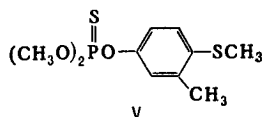
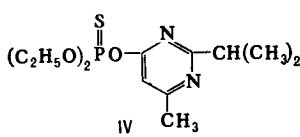
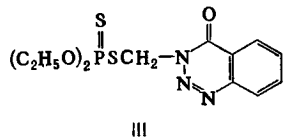
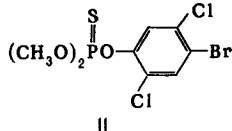
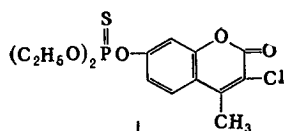
Меркаптофос {систокс; деметон; О,О-диэтил-О-[2-(этилмеркапто)этил] тиофосфат} — светло-коричневая жидкость,



смесь (70 : 30) тионового (1) и тиолового (2) изомеров, т. кип. 123°/1 мм (1) и 128°/1 мм (2), ЛД₅₀ 15—30 мг/кг (изомер 1) и 1,5—6 мг/кг (изомер 2); применяют как системный инсектицид для хлопчатника и декоративных растений. В СССР не разрешен.

Метасистокс (ш) {О,О-диметил-S-[2-(этилмеркапто)этил] тиофосфат} — резко пахнущая
 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$

маслянистая жидкость, т. кип. 118°/1 мм, растворим в воде, хорошо растворим в большинстве органич. растворителей,



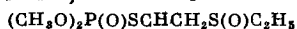
ЛД₅₀ 40—60 мг/кг; применяют как системный инсектицид и акарицид широкого диапазона действия.

Метасистокс R {О,О-диметил-S-[2-(этилсульфинил)этил] тиофосфат} — желтая жидкость, т. кип. 106°/0,02 мм, растворим в воде (во всех отношениях) и



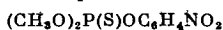
большинство органич. растворителей, ЛД₅₀ 65—75 мг/кг; применяют как системный инсектицид и акарицид.

Метасистокс S {О,О-диметил-S-[2-(этилсульфинил)изопропил] тиофосфат} — маслообразная жидкость, т. кип.



115°/0,02 мм, растворим в воде и большинство органич. растворителей, ЛД₅₀ 70—105 мг/кг; применяют как системный инсектицид и акарицид.

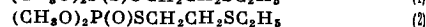
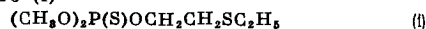
Метафос [метиопартион; О,О-диметил-О-(n-нитрофенил) тиофосфат] — белые кристаллы, т. пл.



35—36°, ЛД₅₀ 24—100 мг/кг; применяют как контактный инсектицид широкого диапазона действия (против вредителей плодовых и зерновых культур и хлопчатника).

Метилмеркаптофос {метасистокс; метилдеметон; О,О-диметил-О-(2-этилмеркапто)этил] тиофосфат} — смесь

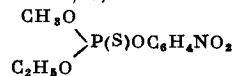
(70 : 30) тионового (1)



и тиолового (2) изомеров, маслянистая жидкость с запахом меркаптана, т. кип. 106°/1 мм (1) и 118°/1 мм (2), ЛД₅₀ 180 мг/кг (1) и 65—75 мг/кг (2); применяют как системный инсектицид.

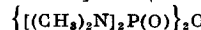
Метилнитрофос [фолитион; сумитион; О,О-диметил-О-(3-метил-4-нитрофенил) тиофосфат] (VII) — маслянистая жидкость, т. кип. 109°/0,1 мм, нерастворим в воде, ЛД₅₀ 200—450 мг/кг; применяют как контактный инсектицид широкого диапазона действия.

Метилэтилтиофос (тиофос-МЭ; О-метил-О-этил-О,4-нитрофенилтиофосфат) — светлая жидкость, т. кип. 120°/0,1 мм, ЛД₅₀ 6—8 мг/кг;



применяется как контактный инсектицид широкого диапазона действия.

Октаметил [ОМПА; шрадан; ангидрид бис-(диметил-амино) фосфорной кислоты] — бесцветная жидкость, застыва-



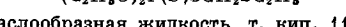
ющая при 20° в кристаллич. массу, т. кип. 126°/1 мм, смешивается с водой, растворим в большинстве органич. растворителей, ЛД₅₀ 10—40 мг/кг; применяют как системный инсектицид длительного действия.

Пиррофос (сульфотеп; дитиофос-1; тетраэтилдитио-фосфат) — слабо-желтая жидкость, т. кип. 92°/1 мм, ЛД₅₀ 5 мг/кг; применяют в теплицах и оранжереях в дымовых патронах для борьбы с тлей, паутинными клещиками и др. вредителями растений.

Руелен [N-метиламидо-О-метил-О-(2-хлор-4-трет-бутилфенил) фосфат] (VIII) — вязкая маслянистая жидкость, т. кип. 117—118°/0,01 мм, ЛД₅₀ 100 мг/кг; применяют для борьбы с эктопаразитами и гельминтами.

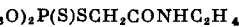
Тимет [форат, О,О-диэтил-S-(этилмеркаптометил)дитио-фосфат] — маслообразная жидкость, т. кип. 114°/1 мм, ЛД₅₀ 1—3 мг/кг; применяют для обработки семян хлопчатника и как системный инсектицид для внесения в почву.

Тиокрон [О,О-диметил-S-(N-метоксиэтилкарбамидометил)дитиофосфат] —



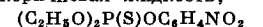
твердый продукт, т. пл. 46°; ЛД₅₀ 600—660 мг/кг, системный и контактный инсектицид; применяют аналогично фосфамиду (см. ниже).

Тиофос [паратион; О,О-диэтил-О-(n-нитрофенил) тиофосфат] — желто-коричневая жидкость,



т. кип. 122°/0,1 мм, ЛД₅₀ 3—13 мг/кг; применяют как контактный инсектицид широкого диапазона действия.

Трипион [О,О-диэтил-S-(n-хлорфенилтиометил) дитиофосфат],

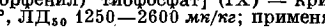


маслообразная жидкость, т. кип. 130°/1 мм, ЛД₅₀ 10—30 мг/кг; применяют как контактный акарицид широкого диапазона действия.

Трихлорметафос [роннел; тролен; О,О-диметил-О-(2,4,5-трихлорфенил) тиофосфат] (IX) — кристаллич. порошок, т. пл. 41°, ЛД₅₀ 1250—2600 мг/кг; применяют для борьбы с эктопаразитами домашних животных.

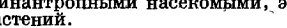
Трихлорметафос-3 [О-метил-О-этил-О-2,4,5-трихлорфенилтиофосфат] (X) — жидкость, т. кип. 100—102°/0,01 мм, ЛД₅₀ 400—800 мг/кг; применяют как контактный инсектицид для борьбы с синантропными насекомыми, эктопаразитами и вредителями растений.

Фенкаптон [О,О-диэтил-S-(2,5-дихлорфенилтиометил) дитиофосфат] — маслянистая жидкость, т. кип. 120°/0,001 мм,



ЛД₅₀ 200—260 мг/кг; применяют как акарицид длительного действия.

Фитиос [О,О-диметил-S (N-этилкарбамидометил) дитиофосфат] — твердый продукт, т. пл. 65—67°, ЛД₅₀



350 мг/кг, системный инсектицид; применяют аналогично фосфамиду (см. ниже).

Фозолон (золон; О,О-диэтил-S (6-хлорбензоксазолинил-3-метил) дитиофосфат) (XI) — твердый продукт, т. пл. 48°, ЛД₅₀ 190 мг/кг; применяют как контактный и системный инсектицид широкого диапазона действия, в том числе для борьбы с грызунами и насекомыми.

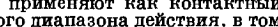
Фосфамид [прогор; диметоат; О,О-диметил-S-(N-метилкарбамидометил) дитиофосфат] —



350 мг/кг, системный инсектицид; применяют аналогично фосфамиду (см. ниже).

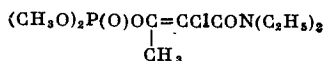
Фозолон (золон; О,О-диэтил-S (6-хлорбензоксазолинил-3-метил) дитиофосфат) (XI) — твердый продукт, т. пл. 48°, ЛД₅₀ 190 мг/кг; применяют как контактный и системный инсектицид широкого диапазона действия, в том числе для борьбы с грызунами и насекомыми.

Фосфамид [прогор; диметоат; О,О-диметил-S-(N-метилкарбамидометил) дитиофосфат] —



маслянистый продукт, т. пл. 51—52°, т. кип. 117°/0,1 мм, растворим в воде и многих органич. растворителях, ЛД₅₀ 250 мг/кг; применяют как системный инсектицид умеренной продолжительности действия.

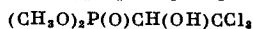
Фосфамидон [димекрон; Цiba 570; О,О-диметил-О-(1-хлор-1-Н,N-диэтилкарбамидо-1-пропен-2-ил)-фосфат] — бесцветная жидкость,



т. кип. 115°/0,2 мм, смешивается с водой, растворим в большинстве органич. растворителей, ЛД₅₀ 7—70 мг/кг; применяют как системный инсектицид длительного действия.

Фталофос (имидап; О,О-диметил-S-фталимидометилдитиофосфат) (XII) — белые кристаллы, т. пл. 71—72°, ЛД₅₀ 148 мг/кг; применяют как контактный инсектицид для борьбы с листогрызущими насекомыми.

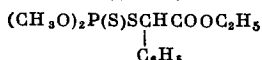
Хлорофос [диптерекс; трихлорофон; О,О-диметил-(1-окси-2,2,2-трихлорэтил)фосфонат] — кристаллич. порошок,



т. пл. 83—84°, ЛД₅₀ 560—630 мг/кг; применяют как инсектицид широкого диапазона действия.

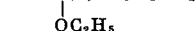
Хлортион [О,О-диметил-О-(3-хлор-4-нитрофенил)тиофосфат] (XIII) — кристаллич. порошок, т. пл. 21°, ЛД₅₀ 800—1000 мг/кг; применяют как контактный инсектицид, по действию аналогичен метафосу (см. выше).

Цидеал [О,О-диметил-S-(1-карбоэтокси-1-фенилметил)дитиофосфат] — светлая жидкость,



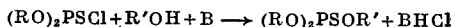
ЛД₅₀ 1000 мг/кг; применяют аналогично фозолону (см. выше).

ЭПН (О-этил-О-п-нитрофенилтиобензоилфосфонат) — кри-

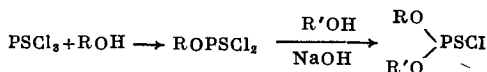


сталлич. порошок, т. пл. 36°, ЛД₅₀ 7—36 мг/кг; применяют как контактный инсектицид по действию приближается к тиофосу (см. выше).

Лучшим способом получения смешанных эфиров тиофосфорной к-ты является реакция диалкилхлортиофосфатов с соответствующими гидроксильными соединениями в присутствии оснований, акцепторов хлористого водорода:

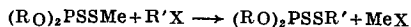


Необходимые диалкилхлортиофосфаты получают след. образом:

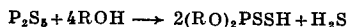


Особенно хорошо этим способом получают диметилхлортиофосфат, необходимый для произ-ва большинства Ф. и производных тиофосфорной к-ты.

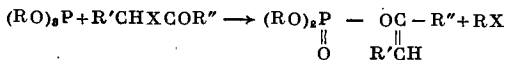
Смешанные эфиры дитиофосфорной к-ты обычно получают по реакции:



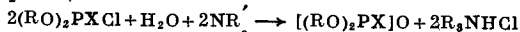
Диалкилдитиофосфорные к-ты получают след. образом:



Замещенные диалкилвинилфосфаты с хорошими выходами образуются по реакции Перкова, из триалкилфосфита и α-галогенокарбонильных соединений:



Производные пиродифосфорной и тиопиродифосфорной кислот с удовлетворительными выходами получают по реакции:



Большинство Ф. и. используется в виде концентратов эмульсий (см. *Пестицидные препараты*) или смазывающихся порошков при нормах расхода от 0,2 до 0,5 кг/га.

Лит.: Шрадер Г., Новые фосфорорганические инсектициды, пер. с нем., М., 1965; О'Брайн Н., Токсичные эфиры кислот фосфора, пер. с англ., М., 1964; Успехи в области борьбы

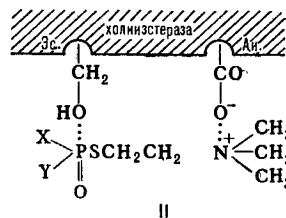
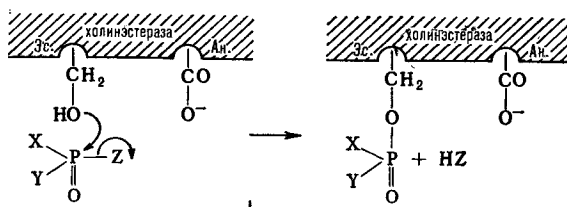
с вредителями растений, пер. с англ., М., 1960; Новые пестициды, пер. с англ., М., 1964; Мельников Н. Н., Ж. Всес. хим. о-ва, 1964, 9, № 5, 524. Н.Н. Мельников.

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ОТРАВЛЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА — группа веществ, являющихся про-

изводными кислот фосфора, общего типа $\begin{matrix} \text{X} \\ \diagup \\ \text{Y} \end{matrix} \text{PO-Z}$

(где X и Y — алкоксильные группы или алкильные в комбинации с алкоксильными или диалкиламинными группами; Z — группа CN, F или β-диалкиламиноэтилокси- или меркаптогруппа); обладают специфичным миотическим и судорожно-паралитич. действием на организм. Основными представителями Ф. о. в. являются *табун, зарин, зоман* и V-газы (см. *Фосфорилхолины и фосфорилтиохлины*).

Действие Ф. о. н. на организм обуславливается ингибированием фермента *холинэстеразы*, содержащегося в нервных тканях. На активном центре последней происходит расщепление ацетилхолина (см. *Ацетилхолинхлорид*) — медиатора передачи нервного импульса от одной нервной клетки к другой. Ф. о. в., взаимодействуя с холинэстеразой, фосфорилируют ее (см. схему I). Ингибированный фермент уже



Эс.—астеразный участок фермента, активным центром к-рого является гидроксил серина.
Ан.—анионный участок фермента, активным центром к-рого является карбоксил аспарагиновой или глутаминовой к-т.

не способен к расщеплению ацетилхолина; накопление последнего, очевидно, является причиной отравления организма. Если молекула Ф. о. в. содержит функциональную группу Z, способную сорбироваться на анионном участке холинэстеразы, как, напр., это имеет место в фосфорилтиохлинах (см. схему II) и др., то ингибирующее действие последних, а следовательно токсичность, выше, чем, напр., зарина или зомана.

Ниже приведены данные кожно-резорбтивной токсичности нек-рых Ф. о. в.

Наименование вещества	Относительная кожно-резорбтивная токсичность
Табун	1
Зарин	10
Зоман	30
Фосфорилтиохлины	2000

Поражающее действие Ф. о. в. проявляется: при действии их паров на глаза; при вдыхании и проникновении их паров через кожные покровы; при действии капельно-жидких веществ через кожные покровы,

а также при употреблении зараженной пищи. Концентрации этих веществ порядка 0,005 мг/л вызывают митотич. эффект, проявляющийся в сильнейшем сужении зрачка, что приводит к сильному снижению зрения в дневное время, а в сумеречное и ночное — почти к полной его потере («куриная слепота»). Ф. о. в. обладают кумулятивными свойствами (действие каждой последующей дозы ОВ накладывается на действие предыдущей); благодаря этому даже очень малые дозы этих ОВ при длительных экспозициях могут привести к серьезным поражениям.

При вдыхании паров Ф. о. в. наблюдается очень сильный загрузочный эффект, слюнотечение, чувство страха, мелкие мышечные подергивания, переходящие со временем в резкие судороги. При высоких концентрациях судорожный период может быстро закончиться смертью. При очень высоких концентрациях Ф. о. в. смерть может наступить даже от одного вдоха. Капельно-жидкие Ф. о. в., не вызывая местных поражений кожи, приводят к интоксикациям различной степени, вплоть до смертельных; симптомы поражений не отличаются от действия паров этих веществ, но проявляются значительно позже.

Средством защиты органов дыхания от Ф. о. в. является противогаз; для защиты от капельно-жидких веществ применяют средства защиты кожи. Как противоядия при поражениях Ф. о. в. успешно используют атропин и подобные ему вещества, а также иодметилат α -пиридинальдоксима («ПАМ») и его аналоги (см. Антидоты).

Лит.: Сондерс Б., Химия и токсикология органических соединений фосфора и фтора, пер. с англ., М., 1961; О'Брайн Р., Токсичные эфиры кислот фосфора, пер. с англ., М., 1964; Кабачник М. И. [и др.], О механизме физиологического действия фосфорорганических соединений. IX Менделеевский съезд. Доклад на пленарном заседании, М., 1965; Руководство по токсикологии отравляющих веществ, Киев, 1964.

Р. Н. Стерлин.

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ — соединения, в к-рых имеется непосредственная связь между фосфором и углеродом. Первые Ф. с. — моно-, ди- и триметилфосфины были синтезированы в 1846 Тенаром и Берцелиусом при нагревании иодистого метила с фосфидом кальция.

Классификация и номенклатура Ф. с. разработаны недостаточно полно. Рационально Ф. с. разделить на два класса. К первому относят фосфорсодержащие кислоты и их производные (эфиры, амиды, хлорангидриды, ангидриды и т. д.) и ко второму — фосфины и родственные им вещества. Номенклатура Ф. с. первого класса приведена в таблице.

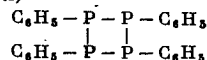
Фосфорсодержащие кислоты

Формула	Название кислот	Названия эфиров и солей
Производные пятивалентного фосфора		
$O=P(OH)_3$	Ортофосфорная кислота	Фосфат
$RP(OH)_2$	Алкил-(арил)-фосфиновая кислота	Фосфонат
$R_2P(OH)$	Алкил-(арил)-фосфиновая кислота	Фосфинат
Производные трехвалентного фосфора		
$HP(OH)_2$	Гипофосфористая кислота	Гипофосфит
$RP(OH)_2$	Фосфористая кислота	Фосфит
$RP(OH)_2$	Алкил-(арил)-фосфористая кислота	Фосфонит
$R_2P(OH)$	Алкил-(арил)-фосфинистая кислота	Фосфинит

Радикалы R могут быть одинаковые и разные. В названиях кислот Р (V) (кроме фосфорной) имеются окончания «овая», «кислот Р (III)» — окончание «истая»; в названиях производных к-т соответственно окончания «ат» и «ит». Названия соединений, в к-рых имеется одна связь фосфор-углерод, включают суффикс «он», а две связи фосфор-углерод — суффикс «ин».

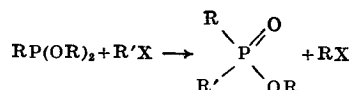
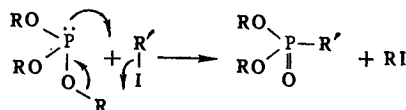
Фосфины и их производные разделяют на первичные алкил(арил)фосфины RPH_2 , вторичные R_2PH и третичные R_3P , окиси третичных фосфинов $R_3P=O$, сульфиды (тиоокиси) третичных фосфинов $R_3P=S$, фосфоразосоединения $R_3P=NX$ и фосфониевые соединения R_4PX .

Фосфины могут содержать два или несколько атомов фосфора, непосредственно связанных между собой; напр., известны тетрафенилдифосфин $(C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2$ и тетрафенилтетрафосфин (фосфобензол)

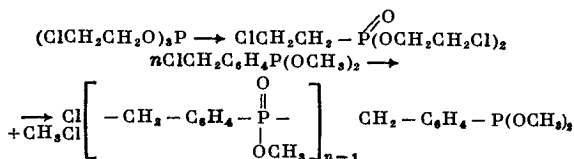


Методы образования связи фосфор-углерод.

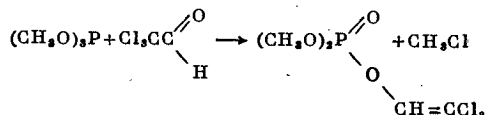
1. Средние фосфиты при взаимодействии с алкилгалогенидами или др. алкилирующими средствами образуют эфиры фосфиновых к-т (см. Арбузова реакция); аналогично можно получать эфиры фосфиновых к-т и другие Ф. с.:



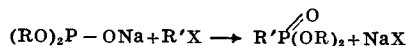
Фосфиты, содержащие в алкильных радикалах атомы галогена, могут вступать в интер- или интрамолекулярные реакции, приводящие к образованию фосфонатов или фосфорсодержащих полимеров:



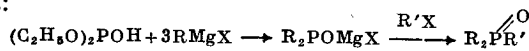
В случае использования в качестве алкилирующих средств α -галогенокарбонильных соединений часто образуются соответствующие виниловые эфиры:



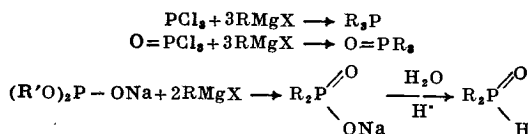
2. Соли кислот фосфитов реагируют с алкилгалогенидами с образованием фосфонатов (см. Михаэлиса — Беккера реакция). Механизм реакции, по-видимому, аналогичен реакции Арбузова:



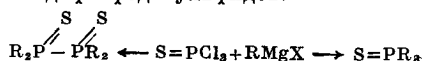
Эта реакция служит также для синтеза окисей фосфинов:



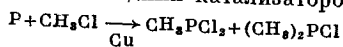
3. Галогенангидриды и эфиры к-т фосфора реагируют с $RMgX$, образуя одну или несколько фосфор-углеродных связей:



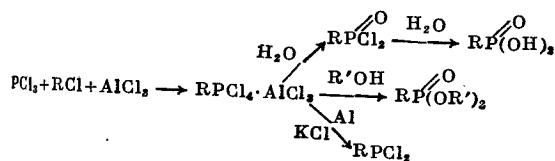
Тиохлорокись фосфора реагирует с $RMgX$ двойко — с образованием тиоокисей третичных фосфинов или тетраалкилдифосфодисульфидов:



4. Белый и красный фосфор при нагревании реагирует с алкил- или арилгалогенидами: с образованием хлорфосфинов. Наибольшее значение имеет реакция красного фосфора с хлористыми алкилами в газовой фазе в присутствии медных катализаторов:

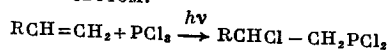


Треххлористый фосфор легко алкилируется алкилгалогенидами в присутствии $AlCl_3$ с образованием комплексов, к-рые могут превращаться в разнообразные Ф. с.:

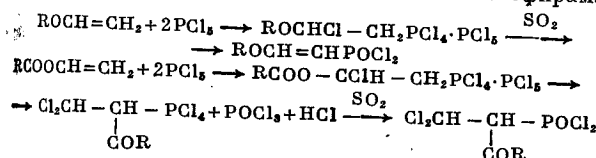


Алкилди-хлорфосфины реагируют с алкилгалогенидами аналогичным образом.

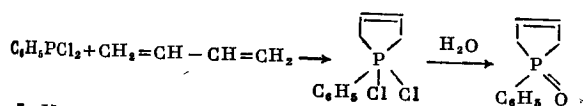
5. Треххлористый фосфор и хлорфосфины легко присоединяются к олефинам при облучении реакционной смеси УФ-светом:



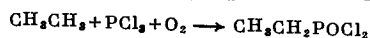
Пятихлористый фосфор особенно хорошо присоединяется к простым и сложным виниловым эфирам:



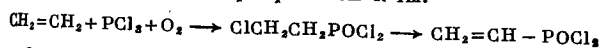
6. Алкилди-хлорфосфины и другие подобные соединения энергично реагируют с диеновыми углеводородами, причем образуются пятичленные фосфорсодержащие гетероциклы:



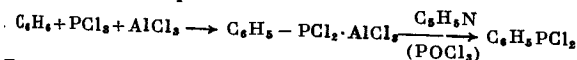
7. Углеводороды реагируют с треххлористым фосфором (или хлорфосфинами) и кислородом с образованием дихлорангидридов фосфоновых к-т:



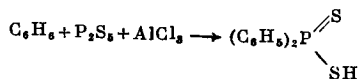
Представляет интерес синтез по этому способу дихлорангидрида винилфосфоновой к-ты:



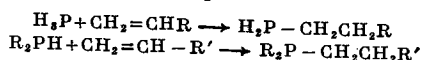
8. Ароматич. соединения легко фосфорилируются PCl_3 , в нек-рых случаях реакцию проводят в присутствии $AlCl_3$, напр.:



Производные P(V) получают с P_2O_5 или лучше P_2S_5 :

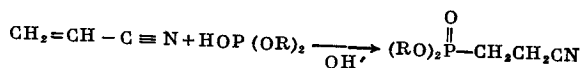


9. RH_3 , первичные и вторичные фосфины присоединяются к олефинам, напр.:

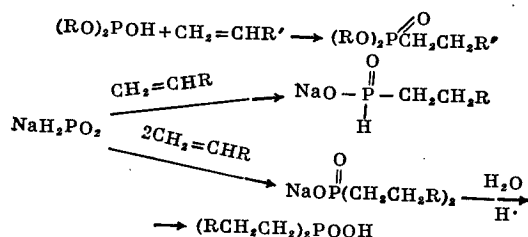


10. α , β -непредельные карбонильные соединения и нитрилы в присутствии щелочей легко присоединяют

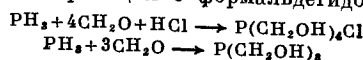
кислые фосфиты:



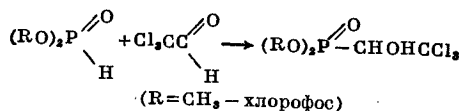
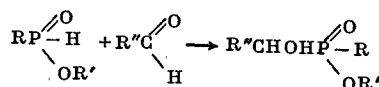
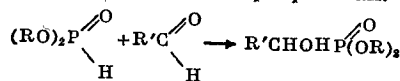
УФ-облучение или перекиси ускоряют присоединение непредельных углеводородов, напр.:



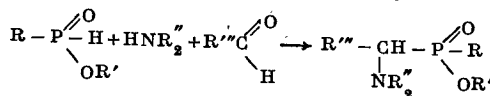
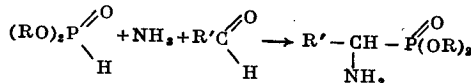
11. Фосфористый водород и фосфины реагируют с кетонами и альдегидами с образованием одной или нескольких фосфоруглеродных связей, наибольшее значение имеет реакция с формальдегидом:



Практически важной является реакция, приводящая к α -оксифосфонатам и фосфинатам:



В присутствии аммиака или аминов образуются α -аминофосфонаты и фосфинаты:



Ф. с. широко используют в технике и с. х-ве. Многие из них являются эффективными инсектицидами, акарицидами, фунгицидами и бактерицидами. Ф. с. нашли применение и в качестве комплексообразователей и экстрагентов редкоземельных и трансурановых металлов [напр., триэтилфосфиноксид, трибутилфосфат и ди-(2-этилгексил)-фосфорная кислота]. Ф. с. все шире используют для стабилизации пластиков и улучшения качества смазочных масел; кроме того, их применяют как пластификаторы, растворители, гидравлич. жидкости, фторореагенты, поверхностно-активные вещества, катализаторы нек-рых реакций и т. д. Постепенно накапливается опыт применения Ф. с. в борьбе с глаукомой и в химиотерапии рака.

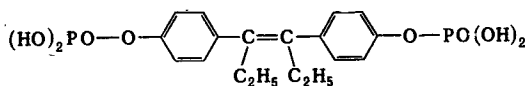
Известное распространение получили фосфорсодержащие негорючие полимеры, к-рые синтезируют из мономерных соединений или фосфорилированием готовых высокомолекулярных соединений, напр. целлюлозы, феноло-формальдегидных смол, полистирола. Фосфорсодержащие полимеры применяют гл. обр. при изготовлении негорючих изделий и как ионообменные смолы.

Лит.: Арбузов А. Е., Избранные труды, М., 1952; Гефтер В. Л., Фосфорорганические мономеры и полимеры, М., 1960; Химия и применение фосфорорганических соединений. Тр. первой и второй конференций 8-10 декабря 1955 г. и 26 ноября — 1 декабря 1959 г., М., 1957—62; Арбузов Б. А., в кн.: Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 3, М., 1954, с. 7; Цетков Е. Н., Кабачник И. И., в кн.: Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 13, М., 1964, с. 267; О'Брайен Р., Токсичные эфиры кислот фосфора, пер. с англ., М., 1964; Kosslaroff G. M., Organophosphorus compounds, N. Y.—L., 1950; Houben-Weyl, Bd 12, Organische Phosphor-Verbindungen, Stuttgart, 1963. Э. Е. Нифантьев.

ФОСФОТРАНСФЕРАЗЫ — ферменты, катализирующие перенос химич. групп, содержащих фосфорильный остаток, от одних органич. соединений на другие; относятся к классу *трансфераз*. К числу Ф., играющих наиболее важную роль в обмене веществ, относятся *киназы*, осуществляющие межмолекулярный перенос остатка фосфорной к-ты от АТФ на какой-либо акцептор, и *фосфомутазы*, катализирующие внутримолекулярный перенос этого остатка. К Ф. относятся также *пиррофосфотрансферазы*, осуществляющие перенос пиррофосфатной группы от АТФ на какой-либо акцептор, а также *нуклеотидилтрансферазы*, катализирующие перенос нуклеотидных остатков, содержащих фосфорную к-ту.

Лит. см. при ст. *Киназы*, *Фосфомутазы* и *Нуклеотидилтрансферазы*. В. Б. Спирин.

ФОСФЭСТРОЛ (цитонал, фосфостильбен, хонван, дифосфорный эфир *диэтилстильбэстрола*) $C_{18}H_{22}O_8P_2$,



мол. в. 428,32 — белый порошок, т. пл. 215—220° (с разлож.), растворим в спиртах, трудно растворим в воде, хлороформе, эфире (с последним образует маслообразный сольват). При действии конц. H_2SO_4 Ф. окрашивается в оранжевый цвет, исчезающий при разбавлении водой. После кипячения Ф. со смесью серной и азотной к-т (до исчезновения окислов азота) и добавления р-ра молибдата аммония образуется желтый осадок. Количественно Ф. определяют титрованием р-ром едкого натра в спиртовом р-ре в присутствии тимолфталейна до бледно-голубого окрашивания.

Ф. получают взаимодействием диэтилстильбэстрола с хлоридом фосфора в присутствии органич. оснований с последующим гидролизом образующегося при этом тетрафторангидрида.

Ф. применяют в виде тетранатриевой соли при лечении всех стадий рака предстательной железы (в том числе и при наличии метастазов), чувствительного к действию эстрогенов.

Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства (Дополнение к изданию 1960 г.), М., 1964; Енфеджиев М. [и др.], Урология, 1962, 5, 43. Г. М. Кадатский.

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

— светочувствительные слои на той или иной подложке, реагирующие на воздействие электромагнитных и других излучений (света, рентгеновского излучения, потоков α - или β -частиц и др.), используемые для получения фотографич. изображений (см. *Фотография*). В зависимости от типа подложки различают: фотопленки и киноплёнки (на триацетатной или синтетич. полимерной основе), фотопластинки (на силикатном или органич. стекле), фотобумаги (на баритованной, пергаментной или др. бумаге, см. *Бумага фотографическая*) и бесподложечные слои для регистрации заряженных частиц высоких энергий.

В качестве светочувствительных веществ применяют галогениды серебра, диазосоединения, соли шестивалентного хрома, трехвалентного железа и др., распределенные в набухающих, но не растворяющихся в

холодной воде связующих защитных коллоидах (гл. обр. желатина, а также нитроцеллюлоза, альбумин, агар-агар, гуммиарабик и нек-рые синтетич. полимеры — поливиниловый спирт, поливинилацетат и др.). Из всех известных систем наиболее высокая светочувствительность достигается на галогенидосеребряных слоях. В зависимости от вещества, чувствительного к действию излучения, различают: галогенидосеребряные и негалогенидосеребряные фотографич. материалы.

Галогенидосеребряные фотографические материалы. Эмульсионный слой наиболее распространенных галогенидосеребряных Ф. с. м. представляет пленку толщиной от 3 до 30 мк (для ядерных бесподложечных материалов до 1200 мк), состоящую гл. обр. из защитного коллоида — желатины, в к-ром распределено большое число светочувствительных микрокристаллов галогенида серебра (см. *Эмульсии фотографические*). Эмульсионные слои фотокиноплёнок и фотопластиков удерживаются на подложке с помощью желатинового подслоя толщиной менее 1 мк. Для защиты от механич. и фрикционных повреждений эмульсионные слои фотокиноплёнок и фотобумаг имеют защитный поверхностный слой из желатины или синтетич. полимера толщиной ок. 1 мк. Эмульсионные слои цветных фотокиноплёнок и фотобумаг являются трехслойными и имеют, кроме указанных выше слоев, дополнительные желатиновые прослойки между соседними эмульсионными слоями. Получение фотографич. изображения на этих слоях — см. *Фотография*, *Проявление фотографическое*, *Фиксирование фотографическое*, *Цветная фотография*.

Ф. с. м. состоят из собственно фотографич. слоя (одного или нескольких, с различными вспомогательными и промежуточными слоями) и подложки (пленки, стекла, бумаги, фольги и др.). Принципиальное различие в составе и строении фотографич. или, иначе, эмульсионных слоев различных типов Ф. с. м. как носителей светочувствительности не имеется. В основном они различаются лишь по величине и спектральному распределению светочувствительности, степени контрастности, назначению и характеру использования. В соответствии с этим изменяются галогенидный состав и размеры микрокристаллов галогенида серебра фотографич. эмульсий (см. *Эмульсии фотографические*), их оптич. сенсibilизация (см. *Сенсibilизация оптическая*), степень химич. сенсibilизации (см. *Сенсibilизация химическая*), относительное содержание связующей среды (желатины или ее заменителей), характер различных добавок (оптич. сенсibilизаторов, компонентов цветного проявления, дубителей, пластификаторов и др.), число и тип эмульсионных и вспомогательных слоев и т. п.

В основе современных галогенидосеребряных Ф. с. м. лежат их свойства образовывать скрытое фотографическое изображение при относительно малой экспозиции; скрытое изображение можно легко превратить в видимое воздействием проявляющего вещества (см. *Проявляющие вещества*).

Произ-во Ф. с. м. (фотокиноплёнка, фотобумага, фотопластинки) по своей схеме практически однотипно и не зависит от разновидности подложки; оно подразделяется на произ-во подложки (полимерная основа, баритованная бумага, стекло, органич. стекло), произ-во фотографич. эмульсии, нанесение фотографич. эмульсии на подложку (полив эмульсии) и на отделочные операции (резка, визитаж, бобинаж или расфасовка, темная и светлая упаковка). Наиболее массовым и многоассортиментным является произ-во кинофотопленки и фотобумаги.

Фотографич. эмульсии готовят совершенно однотипно, независимо от вида подложки (гибкая, жесткая), на к-рую эмульсию затем наносится. В процессе под-

готовки фотографич. эмульсии к поливу и в процессе ее полива на подложку окончательно формируются такие важнейшие фотографич. и физико-химич. показатели Ф. с. м., как общая и спектральная светочувствительность, фотографич. резкость, коэфф. контрастности, фотографич. широта, способность к передаче цветного фотографич. изображения, степень задушенности (термостойкость), пластичность и др. Исходная фотографич. эмульсия определяет уровни зернистости, светочувствительности, разрешающей способности и контрастности, а также влияет на возможную форму характеристик. кривой потемнений готового светочувствительного слоя. Соответствующее изменение и регулирование свойств фотографич. эмульсии при подготовке ее к поливу и в процессе полива достигается введением в нее в относительно небольших количествах различных веществ (т. н. добавок), преимущественно органич. строения: оптич. сенсibilизаторов, стабилизаторов, химич. сенсibilизаторов, компонент цветного проявления (см. *Цветная фотография*), дубителей (см. *Дубление фотографическое*), пластификаторов, поверхностно-активных веществ или смачивателей и др. Требующиеся градиционные показатели Ф. с. м. достигаются путем синтеза соответствующих исходных эмульсий, смешения эмульсий, многослойного полива и дозированного нанесения галогенида серебра на подложку.

Полив эмульсии на гибкие подложки (пленка, бумага) и пластинки производится на соответствующих эмульсионно-поливных машинах при неактивном освещении.

Галогенидосеребряные Ф. с. м. различают по след. признакам: 1) по подложке (полимерная основа, стекло, бумага) они делятся на фотокинопленку, фотопластинки и фотобумагу; 2) по воспроизведению цвета объектов съемки — на материалы для черно-белой и цветной фотографии и кинематографии; 3) по характеру использования — на негативные, позитивные, материалы для контратипирования (т. е. получения дубликатов негативов и позитивов), материалы для получения фотографич. изображения по способу обращения, материалы для скоростных и диффузионных процессов и др.; 4) по галогенидному составу — на хлористые, бромистые и иодистые и (чаще всего) смешанного состава (хлоробромистые, бромойодистые, хлоробромойодистые и др.); 5) по признаку защитного коллоида различают Ф. с. м. с желатиновой, синтетич. полимерами (поливиниловым спиртом, поливинилацетатами и др.), коллоидом (нитроцеллюлозой), альбумином, цинком, агар-агаром и др.; 6) по фотографич. свойствам Ф. с. м. различаются по уровню светочувствительности (наивысшей, высшей, средней, низшей), по степени контрастности (особоконтрастные, контрастные, нормальные, малооконтрастные или мягкие), по спектральной светочувствительности (несенсибилизированные, ортохроматич., изохроматич., панхроматич., инфрахроматич., сенсibilизированные к УФ-зоне спектра); 7) по степени разрешающей способности, зернистости (гранулярности) и резкости; 8) по назначению — портретные, ландшафтные, репродукционные, диапозитивные, рентгенографич., спектральные, астрофотографич., электрофотографич., фототехнич., для микрофотографии, для микрофильмирования, для регистрации следов пробега элементарных заряженных частиц, получения цветоделенных негативов в цветной и спектрально-анальной фотографии и кинематографии, регистрации электр. колебаний, записи звука и др.; 9) по признаку противоореальной защиты различают противоореальные и обыкновенные; 10) фотобумаги (см. *Бумага фотографическая*), кроме того, различаются по характеру поверхности подложки (особоглянцевая, глянцевая, полуматовая, матовая, гладкая и структурная — тисненая, зернистая, бар-

хатистая), цвету (белая, кремовая и др.) и толщине (тонкая, полукarton, картон).

Фотопластинки и кинофотопленки являются гл. обр. негативным материалом (кроме диапозитивных пластинок и позитивной пленки), фотобумага относится почти исключительно к позитивным материалам (кроме специальных сортов).

Наиболее обширен ассортимент черно-белых кинофотопленок, содержащий более 100 наименований. По назначению он подразделяется на след. группы: кинопленки для профессиональной и любительской кинематографии и для телевидения (негативные, позитивные, для звукозаписи, для контратипирования, обратимые); фотопленки для профессиональной и любительской фотографии (катушечные, для малоформатных камер типа «ФЭД», форматные); аэрофотопленки различных типов; рентгеновские пленки (экранные и безэкранные) для различных медицинских, промышленных и научных целей; пленки для ультрафиолетовой зоны спектра различного назначения; пленки для инфракрасной зоны спектра различных типов; фототехнич. пленки для полиграфич. пром-сти, для контактной и проекционной печати; мелкозернистые пленки для микрофильмирования и др.

Цветные кинофотопленки можно разделить на след. главные группы: кинопленки для профессиональной и любительской кинематографии (негативные, позитивные, для контратипирования, обратимые); фотопленки для профессиональной и любительской фотографии (катушечные для малоформатных камер типа «ФЭД», форматные); аэрофотопленки; спектрально-анальные пленки.

Фотопластинки делятся на след. основные группы: негативные (различной светочувствительности и с различной зоной оптич. сенсibilизации); диапозитивные; спектральные; репродукционные (штриховые, полутонные); астрофотографические; ядерные (различных типов) — для регистрации пробега заряженных частиц различных энергий; бесподложечные — для регистрации заряженных частиц высоких энергий.

Ассортимент фотобумаг состоит из след. групп: общего назначения (позитивные) для черно-белой фотографии; дневных или с видимым печатанием (аристотипных, целлоидиновых, альбуминных); цветных (для проекционной и контактной печати); специальных (см. *Бумага фотографическая* и *Диффузионные фотографические процессы*).

Ф. с. м. для диффузионного процесса «Момент» предназначены для быстрого получения позитивных фотографий. изображений. Эти Ф. с. м. состоят из двух пленок или бумаг: первой — с галогенидосеребряным негативным слоем, на к-ром проводят съемку, и второй — с приемным несветочувствительным слоем. Экспонированную негативную фотопленку или фотобумагу приводят в тесный контакт эмульсионным слоем к приемному слою второй пленки или бумаги; пространство между слоями заполняют вязким проявляющим составом в виде пасты, к-рая наряду с обычными составными частями проявителя содержит растворители галогенида серебра. В течение нескольких секунд в экспонированном слое образуется негативное, а в приемном — позитивное серебряное изображение за счет восстановления диффундирующего растворенного галогенидного серебра неэкспонированных участков слоя негативной пленки или бумаги. Способ позволяет без применения жидких р-ров получать фотографич. позитивное изображение через минуту после съемки.

Лит.: Зеликман В. Л., Леви С. М., Основы синтеза и полива фотографических эмульсий, М., 1960; Антонов С. М., Зеликман В. Л., Мархилев К. И., Кинопленка и ее обработка, М., 1950; Неблит К. Б., Фотография, ее материалы и процессы, пер. с англ., М 1958;

Ляликов К. С., Теория фотографических процессов, М.—Л., 1960; Закурдаев Л. В., Кинопленки, их характеристики и обработка, М., 1964; Зеликман В. Л., Устинова Т. Н., Техника кино и телевидения, 1965, № 3; Калинин Т. А. [и др.], Ж. научной фотографии и кинематографии, 1964, 9, вып. 4, 286; Иорданский А. Н., там же, 1964, 9, вып. 3, 240; Чибисов К. В., Основные проблемы химии фотографических эмульсий, М., 1962; Мейкляр П. В. [и др.], Оптика и спектроскопия, 1962, 13, № 4, 607; Козлов П. В., Брагинский Г. И., Химия и технология полимерных пленок, М., 1965; Новикова Н. Р., Усп. научн. фотографии, 1966, 11, 135.

Негалогенидосеребряные фотографические материалы. Известно большое число различных негалогенидосеребряных Ф. с. м., но широкое применение получили лишь не-р-ы из них. В первую очередь надо отметить диазотипные материалы (диазотипные бумаги, диазокальки и др.), используемые для массового изготовления копий чертежей, документов и т. д. Широкое применение этих материалов обусловлено их исключительной дешевизной, простотой работы с ними, в частности отсутствием необходимости использовать проявляющие и фиксирующие р-ры, возможностью работать без затемнения (при рассеянном дневном свете) и, наконец, быстротой, т. е. высокой производительностью процесса. Сущность фотографич. процесса на диазотипных материалах см. *Диазотипия*.

В последнее время (с 1958) широко начали применять т. наз. везикулярные (пузырьковые) светочувствительные материалы, используемые, подобно диазотипным, в копировальных процессах. Везикулярный светочувствительный материал представляет собой нанесенный на ту или иную подложку (обычно на прозрачную полиэтилентерефталатную основу или на черную бумагу) термопластич. полимер с равномерно диспергированным в нем светочувствительным веществом (напр., диасосоединением), к-рое при действии коротковолнового света (в особенности ближней УФ-области) разлагается с выделением газообразного продукта. В результате в термопластич. слое возникают внутренние напряжения. При последующем нагревании слоя (при тепловом проявлении) газ собирается в пузырьки с оболочкой из полимера с упорядоченной структурой. Коэфф. преломления света этой оболочкой отличается от коэфф. преломления окружающей среды, вследствие чего свет, входящий в слой, сильно рассеивается экспонированными и проявленными участками и не рассеивается неэкспонированными участками, на чем основано образование видимого изображения (негативного при рассмотрении на просвет и позитивного при рассмотрении на темном фоне, напр. на черной бумаге).

Везикулярные фотографич. материалы, подобно диазотипным, характеризуются простотой и быстротой обработки. Они вместе с тем обладают высокой разрешающей способностью (допускают уменьшения и соответственно увеличения в 125 раз без потери деталей изображения), относительно высокой светочувствительностью (примерно в 5 раз большей, чем диазотипные материалы) и относительно большой фотографич. шириной, что позволяет использовать их для получения не только штриховых, но и полутонных изображений. Области применения везикулярных фотографич. материалов: микрофильмирование, рентгенография, малая полиграфия, осциллография и т. п. В США предприняты попытки использовать везикулярные пленки в телевидении и в кинематографии, в частности для печати учебных и любительских фильмов.

Большое значение в последние годы имеют электрофотографические светочувствительные материалы. Электрофотогра-

фия (ксерография) изобретена в 1938 в США и известна во многих и разнообразных вариантах.

Ниже даны основные сведения о «классическом» способе, имеющем наибольшее практич. значение. Электрофотографич. светочувствительный материал состоит из слоя неорганич. или органич. светочувствительного высокоомного (10^{13} — 10^{16} ом·см) полупроводника, нанесенного на металлич. или другой проводящий слой на стекле, бумаге или другой подложке. Перед использованием поверхность полупроводникового слоя равномерно заряжается (обычно методом коронного разряда). При экспонировании активным светом заряд на поверхности уменьшается в соответствии с количеством освещения, упавшего на слой. Образовавшийся потенциальный рельеф (электростатич. скрытое изображение) можно визуализировать проявлением электрически заряженным порошком или электр. методами при непосредственном считывании потенциального рельефа. При проявлении частицы порошка, несущие заряд, по знаку противоположный заряду поверхности слоя, прилипают к тем участкам слоя, где после экспонирования сохранился заряд, образуя позитивное изображение. Это изображение может быть закреплено (подплавлением смоляного порошка) на полупроводниковом слое или перенесено на несветочувствительную подложку, напр. бумагу, и там закреплено.

Электрофотографич. материалы по признаку спектральной чувствительности разделяют на четыре группы: для рентгеновской, ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областей спектра. Наибольшее распространение имеют материалы для видимой области спектра, в к-рых в качестве полупроводниковых слоев применяют селен, селен с примесью теллура и мышьяка, окис цинка (последняя хорошо поддается оптич. сенсibilизации органич. красителями); начинают находить применение также органич. полупроводниковые светочувствительные соединения. Способы проявления электростатич. скрытого изображения разделяют на сухие и жидкостные. При сухом проявлении мелкодисперсный порошок осаждается на слой из воздуха, при жидкостном проявлении — из легколетучего растворителя. Для сухого проявления применяют окрашенные порошки из натуральных или синтетич. смол (асфальт, канфоль, полистирол и др.), а также мелкодисперсную сажу, тальк и т. п. При жидкостном проявлении используют суспензии пигментов в жидкостях с высоким удельным сопротивлением и низкой диэлектрич. проницаемостью (бензин, циклогексан и др.).

Фотографич. характеристики не-р-ых современных электрофотографич. материалов приведены в таблице, где для сравнения также даны характеристики высокочувствительной галогенидосеребряной фотопленки «Панхром 10». В таблице приняты след. обозначения: S — светочувствительность (в единицах ГОСТ), γ — коэфф. контрастности, L — фотографич. ширина, R — разрешающая способность ($мм^{-1}$).

Светочувствительность электрофотографич. материалов много выше, чем диазотипных или везикулярных, но уступает светочувствительности галогенидосеребряных слоев. К достоинствам электрофотографии относятся большая скорость получения снимков, простота обработки, дешевизна. Области применения: копирование чертежей и документов, рентгенография, запись выходных данных счетно-решающих устройств, фототелеграфия, малая полиграфия (помимо прямого размножения штриховых и полутонных оригиналов, электрофотография применяется для изготовления офсетных бумажных форм, выдерживающих до 20 000 оттисков) и др.

Помимо рассмотренных выше, известны другие негалогенидосеребряные фотографич. материалы, как,

Полупроводниковый слой	Метод визуализации	S	γ	L	R (мм ⁻¹)
Селен	Сухое проявление	1—2	1,3	1,2	40—60
Селен с теллуридом	Сухое проявление	8—10	1,3	1,2	40—60
То же	Электронное считывание	150—200	—	—	20—40
То же	Электродинамич. считывание	25—50	—	—	8—10
Оксид цинка, сенситизированная зрительным	Жидкостное проявление	0,2—0,3	0,7	1,2	60—100
Фотопленка «Шанхун 10»	Проявление в фотографич. проявителе	250—300	1,5—2,0	3—3,5	60—70

вапр., цианотипные (см. *Цианотипия*) и др. фотографич. материалы с железными солями, фотографич. слои с хромовокислыми солями, термографич. материалы, светочувствительные полимеры и т. д. Однако они представляют более частный интерес, чем рассмотренные выше.

Лит.: Д и н а б у р г М. С., Светочувствительные диазосоединения и их применение, М.—Л., 1964; Современное развитие фотографических процессов, под ред. Н. И. Кириллова, М., 1960, с. 290; Г р о н и ш и н С. Г., Черкасов Ю. А., Ж. научн. и прикладной фотографии и кинематографии, 1962, 7, № 3, 229; The Kalver Handbook, Technical Bulletin, № 101.

ФОТОГРАФИЯ — способ получения изображений предметов или регистрации излучений на галогенидосеребряных светочувствительных слоях. Фотографич. процесс состоит из 2 основных этапов: с ъ е м к и при помощи фотоаппаратов различных конструкций, при к-рой оптич. изображение, наложенное на светочувствительный слой, создает в нем с к р ы т о е ф о т о г р а ф и ч. и з о б р а ж е н и е, и п р о я в л е н и я, при к-ром в результате физико-химич. обработки скрытое изображение преобразуется в видимое.

При действии света на светочувствительный слой фотографич. материалов нек-рые электроны микрокристаллов AgBr возбуждаются и переходят на более высокий уровень проводимости. Затем, двигаясь в пределах этого уровня проводимости, вступают в контакт с зародышем серебра центра светочувствительности и попадают в ловушку. В результате серебряный центр заряжается отрицательно; этот отрицательный заряд притягивает нек-рые из междуузельных ионов серебра, к-рые приближаются к серебряному центру и нейтрализуются электронами, образуя атомы серебра, присоединяющиеся к уже имеющемуся центру. В результате центр светочувствительности вырастает до размера центра проявления, состоящего из 3—20 атомов серебра.

Проявление заключается в физико-химич. обработке фотографических светочувствительных материалов, в процессе к-рой микрокристаллы AgBr, на к-рых под действием света образовались центры скрытого изображения, восстанавливаются до серебра (см. *Проявление фотографическое*). За проявлением следует ряд вспомогательных операций, в т. ч. *фиксирование фотографическое*. В последние годы нек-рое распространение получили проявляюще-фиксирующие р-ры, в к-рых фотографич. материал одновременно проявляется и фиксируется (о д н о в а н н ы й п р о ц е с с).

В большинстве случаев применяют двухступенчатый вариант фотографич. процесса, при к-ром после физико-химич. обработки получают н е г а т и в н о е и з о б р а ж е н и е. Копированием этого изображения на позитивный материал с последующей обработкой получают п о з и т и в. Очевидным преимуществом двухступенчатого процесса является возможность получения любого числа позитивных копий.

В случаях, когда размножения не требуется или двухступенчатый процесс представляется слишком длительным, используют процесс с о б р а щ е н и е м. В этом варианте серебро проявленного изображения удаляют растворением и восстанавливают оставшееся бромистое серебро. В результате позитивное изображение получают без длительных операций, связанных с копированием. Обычно для процесса с обращением используют специально предназначенные для этого материалы.

Для ускорения получения позитива и чтобы избежать обработки светочувствительных материалов в р-рах, был разработан процесс с переносом серебра. В этом случае экспонированный галогенидосеребряный слой приводят в контакт со специальным приемным слоем, введя между ними проявляюще-фиксирующую пасту. За короткое время — не более минуты — происходит проявление светочувствительного материала, а непроявленное AgBr растворяется и диффундирует в приемный слой, где Ag+ восстанавливается до металлич. серебра, образуя позитивное изображение.

При обработке цветофотографич. материалов одновременно с проявлением бромистого серебра происходит образование красителей за счет взаимодействия продуктов окисления проявителя с компонентами цветного проявления, содержащимися в эмульсионном слое. Получение цветных изображений возможно как двухступенчатым процессом, так и процессом с обращением (см. *Цветная фотография*). Известен также цветофотографич. вариант процесса с переносом.

Открытие Ф. относят к 1839, когда было опубликовано изобретение Л. Дагерра — первый практич. способ получения фотографич. изображения при помощи галогенидов серебра (см. *Дагерротипия*). Вследствие недостатков, присущих дагерротипным пластинкам (малая светочувствительность, невозможность размножить полученные изображения), этот способ был в 50-х гг. 19 в. вытеснен *коллодионным процессом*, недостатками к-рого были невысокая чувствительность и необходимость изготавливать светочувствительные слои непосредственно перед съемкой. Массовое развитие промышленного произ-ва фотопластинок стало возможным после изобретения в 70-х гг. 19 в. бромосеребряных желатиновых слоев, а фото- и киноплёнок — после изобретения в 80-х гг. гибкой основы. Область спектральной чувствительности первоначальных бромосеребряных пластинок, так же как и дагерротипных и коллодионных, была очень ограниченной. Открытие Г. Фогелем (1873) *сенситизации оптической* позволило расширить спектральную чувствительность фотографич. материалов. Прогресс в области фотографии, светочувствительных материалов, помимо расширения зоны спектральной чувствительности, заключался также в повышении интегральной светочувствительности, в улучшении структурных свойств получаемого изображения (зернистости и резкости) и в расширении ассортимента и областей применения фотографич. материалов. Современные фотографич. материалы чувствительнее первых пластинок Дагерра примерно в $5 \cdot 10^4$ раз. Современные фотографич. материалы имеют сложное строение и содержат наряду со взвесью бромистого серебра в желатине большое число органич. и неорганич. добавок, существенно влияющих на свойства материалов. Особенно сложны цветофотографич. материалы (см. *Цветная фотография* и *Фотографические светочувствительные материалы*).

Лит.: Н е б л и т К. В., Фотография, ее материалы и процессы, пер. с англ., М., 1958; Ш а ш л о в Б. А., Шеберстов В. И., Теория фотографического процесса, М., 1965. К. В. Вендровский.

ФОТОКИНОПЛЕНКИ — см. Фотографические

светочувствительные материалы.

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ (фотоколориметрия) — один из методов фотометрич. анализа, в к-ром определяемый компонент при помощи реактива переводят в растворимое окрашенное соединение и измеряют светопоглощение полученного р-ра фотоэлектрич. колориметром. При количественных определениях сравнивают поглощение (или пропу-

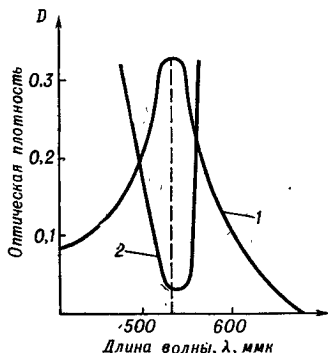
скание) света исследуемым и стандартным окрашенными р-рами.

Зависимость между светопропусканием р-ра и его концентрацией выражается законом Бугера—Ламберта—Бера (см. *Поглощение света*). При соблюдении закона Бера между концентрацией окрашенного р-ра и его оптич. плотностью имеется прямолинейная зависимость, к-рая и используется при количественных определениях.

Оптимальное значение оптич. плотности, обеспечивающее наибольшую точность измерений, равно 0,43; максимальное и минимальное значения ее, измеряемые отечественными фотокориметрами, равны соответственно 2,00 и 0,01.

В связи с тем что светопоглощение зависит от длины волны поглощаемого света (см. *Поглощение света*), измерения оптич. плотности р-ров производят в той области спектра, в к-рой наблюдается максимальное поглощение света определяемым веществом. Это обеспечивает наибольшую точность и чувствительность определения. Для выделения из смешанного (белого) света лучей, к-рые максимально поглощаются анализируемым окрашенным р-ром, применяют светофильтры, к-рые пропускают гл. обр. лучи лишь необходимого участка спектра.

Светофильтр выбран правильно, если спектральная область максимального поглощения света окрашенным



Спектральные характеристики окрашенного раствора (1) и правильно подобранного к нему светофильтра (2).

диссоциация) в водных р-рах. Если используют заметно диссоциирующие окрашенные соединения, то для уменьшения их диссоциации применяют органич. растворители, смешивающиеся с водой (спирты, ацетон, диоксан и др.), и вводят постоянный избыток реактива. 2) Достаточная устойчивость окраски во времени (не менее 10—15 мин.). 3) Большое значение величины молярного коэфф. погашения ϵ . Для веществ с высокой поглощательной способностью величина ϵ достигает $1,0 \cdot 10^5$ — $4,5 \cdot 10^5$, для веществ с малым светопоглощением $4,0 \cdot 10^2$ — $5,0 \cdot 10^2$.

Методы определения концентрации раствора.

Метод сравнения. Измеряют оптические плотности стандартного и исследуемого окрашенных растворов ($D_{ст.}$ и D_x); известную концентрацию рассчитывают по формуле:

$$C_x = \frac{C_{ст.} D_x}{D_{ст.}}$$

(где $C_{ст.}$ — концентрация стандартного раствора). Метод применяют при однократных определениях.

Метод калибровочного графика (кал и бровочной кривой). По серии стандартных окрашенных растворов, охватывающих область определяемой концентрации, строят калибровочный график зависимости оптич. плотности р-ра от его концентрации. Затем измеряют оптич. плотность исследуемого р-ра и по калибровочному графику находят неизвестную концентрацию. Метод применяют при многократных, серийных анализах.

Метод добавок. Измеряют оптич. плотность исследуемого окрашенного раствора; затем — оптич. плотность того же раствора с известной добавкой определяемого компо-

нента ($D_{x+доб.}$) и рассчитывают концентрацию определяемого вещества по формуле:

$$C_x = C_{доб.} D_x / (D_{x+доб.} - D_x)$$

($C_{доб.}$ — концентрация добавки в пересчете на весь объем раствора).

Метод применяют при анализе сложных систем, так как можно создать одинаковые условия при измерении оптич. плотности для исследуемого и стандартного р-ров.

Дифференциальный метод. Метод применяется при определении больших количеств растворенных веществ (см. *Дифференциальный спектрофотометрический метод*).

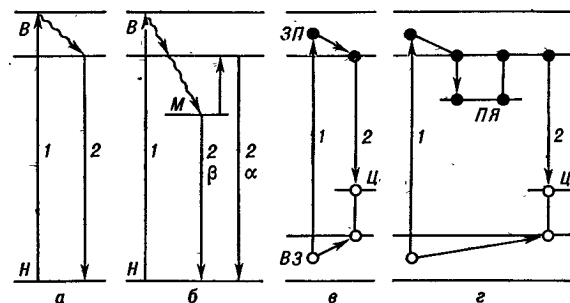
Чувствительность определения. Чувствительность определения в Ф. а. обычно характеризуется наименьшей определяемой концентрацией ($C_{мин.} = D_{мин.} / \epsilon l$) и равна $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ г-моль/л. Использование веществ с большим значением молярного коэфф. погашения в сочетании с экстракцией окрашенного вещества в небольшой объем органич. растворителя позволяет определять до 0,05—0,01 мкг вещества.

Ф. а. применяют гл. обр. для определения малых количеств вещества $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-7}\%$. Применяя Ф. а., можно быстро определять микроколичества различных элементов с относительной ошибкой $\pm 0,5$ — $2,0\%$; дифференциальный метод успешно используют для определения больших количеств компонентов в сталях, сплавах и минералах. Ф. а. применяют в автоматич. контроле промышленных произ-в.

Лит.: Бабко А. К., Пилипенко А. Т., Колориметрический анализ, М.—Л., 1951; Сендел Е. Б., Колориметрические методы определения следов металлов, пер. с англ., М., 1964; Пешкова В. М., Громова М. И., Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии, 2 изд., М., 1965; Булатов В. М., Калинин И. П., Практическое руководство по колориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа, М.—Л., 1965.

ФОТОЛИЗ — см. *Фотохимия*.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ — люминесценция, возникающая под действием световых квантов (см. *Люминесцентный анализ*). Различают Ф. с коротким послесвечением ($\sim 10^{-10}$ сек); наз. флуоресценцией, и с длительным послесвечением (секунды, минуты, часы), наз. фосфоресценцией. С развитием методов контроля послесвечения такое деление Ф. становится условным, так как нельзя точно указать границу между флуоресценцией и фосфоресценцией. Точнее, под флуоресценцией следует понимать спонтанную (самопроизвольную) Ф., для к-рой, в случае флуоресценции дискретных центров, электронные переходы изображают схемой а (см. рису-



Флуоресценция (а, в) и фосфоресценция (б, г) дискретных центров (а, б) и кристаллофосфоров (в, г). Н, В, М — нормальные, возбужденный и метастабильный уровни; ВЗ, 3П — валентная зона и зона проводимости; 1 — оптич. переходы электронов в результате поглощения света; 2 — переходы электронов, сопровождающиеся излучением кванта света; ПЯ — потенциальная яма (ловушка); Ц — центр свечения.

нок). Под фосфоресценцией следует понимать вынужденную Ф., электронные переходы при к-рой изображены схемой б. Как в том, так и в другом случаях

квант света поглощается дискретным центром, напр. молекулой органич. вещества (переход 1), затем за время 10^{-9} — 10^{-10} сек происходит перераспределение электронов по колебательным подуровням.

В случае флуоресценции (схема а) происходит самопроизвольный переход электронов на невозбужденный уровень с излучением кванта света, меньшего, чем поглощенный. В случае фосфоресценции дискретных центров (схема б) предполагается, кроме невозбужденного и возбужденного уровней, еще и метастабильный уровень, на к-ром возможна некая задержка электрона. За счет тепловой энергии электроны могут вновь подняться на возбужденный уровень и возвратиться на невозбужденный с испусканием кванта света (α -фосфоресценция). Если же переход с метастабильного уровня на возбужденный становится невозможным, то квант света может освободиться в результате падения электрона с метастабильного на невозбужденный уровень (β -фосфоресценция).

Для твердых кристаллич. тел — кристаллофосфоров — возникновение флуоресценции и фосфоресценции поясняется схемами в и г. Ионы, находящиеся в кристаллич. решетке, образуют зоны возможных энергетич. состояний. Зона невозбужденного состояния (валентная зона) заполнена электронами и свободное перемещение электронов в ней невозможно. Зона возбужденного состояния не заполнена электронами, поэтому вдоль нее электроны способны свободно перемещаться (зона проводимости). Введение активатора в кристалл вызывает возникновение местных уровней, соответствующих состоянию активатора и выполняющих роль потенциальных ям для электронов, движущихся в зоне проводимости. При поглощении кванта света электрон из валентной зоны переходит в зону проводимости, оставляя в валентной зоне положительный заряд — «дырку». За время ок. 10^{-9} сек электрон падает на самый низкий из подуровней зоны проводимости, а «дырка» всплывает на самый верхний подуровень валентной зоны, происходит рекомбинация «дырки» с электроном активатора и падение электрона из валентной зоны на вакантный уровень образовавшегося центра свечения (флуоресценция кристаллофосфора). При наличии потенциальных ям электрон может задержаться в них значительное время, пока за счет термич. или иного возбуждения не будет вынесен вновь в зону проводимости и не упадет на вакантный уровень центра свечения с излучением кванта света (фосфоресценция кристаллофосфора).

Ф. характеризуется спектрами поглощения, излучения, отношением излучаемой энергии к поглощенной (энергетич. выход), отношением числа излученных квантов к числу поглощенных (квантовый выход); свечение тела обычно смещено в длинноволновую область (закон Стокса). Основные законы Ф.: 1) Квантовый выход Ф. не зависит от длины волны возбуждающего света вплоть до нек-рой предельной длины волны, при к-рой наблюдается падение выхода и преобразование в свет Ф. с более короткой длиной волны (закон С. И. Вавилова). 2) Для многих веществ спектры абсорбции и флуоресценции, вычерченные в функции частот, являются зеркально-симметричными (правило В. Л. Левшина). 3) Зависимость интенсивности флуоресценции р-ра от концентрации флуоресцирующего вещества имеет максимум. 4) Тушение Ф. может вызываться различными причинами, увеличивающими безызлучательные переходы: увеличением темп-ры примесями, изменением рН р-ра, увеличением концентрации флуоресцирующего вещества. Тушение Ф. может происходить без уменьшения или с уменьшением средней длительности возбужденного состояния молекул (соответственно тушение 1-го или 2-го рода).

В твердом состоянии способностью к Ф. обладают редкоземельные элементы, соли уранила и многокомпонентные системы, состоящие из кристаллических веществ, содержащие примесь посторонних ионов-активаторов, напр. ZnS , CuS , т. наз. фосфоры (см. *Светящиеся составы*). Многие элементы образуют с органич. соединениями флуоресцирующие комплексы или соли, причем интенсивность свечения пропорциональна содержанию в растворе элемента. Ф. органич. веществ определяется строением их молекул; характерным является жесткость структуры, исключаящая свободное вращение частей молекулы, что снижает возможность безызлучательных переходов. Напр., *фенолфталеин* не способен, а флуоресценции способен к Ф.

Ф. находит применение в люминесцентном освещении (лампы дневного света), изготовлении светящихся шкал (кристаллофосфоры), люминесцентном анализе (люминесцентные реагенты), микробиологии и медицине (микробиологич. люминесцентные индикаторы), в машиностроении (люминесцентная дефектоскопия), в строительстве (люминесцирующие меченые пески) и др.

Лит.: Вавилов С. И., Собр. соч., т. 1, М., 1954, с. 39, 44; т. 2, М., 1954, с. 20, 28, 29; Левшин В. Л., Фотолуминесценция жидких и твердых веществ, М.—Л., 1951; Прингсгейм П., Флуоресценция и фосфоресценция, пер. с англ., М., 1951; Адилович Э. И., Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов, 2 изд., М., 1956; Степанов В. И., Люминесценция сложных молекул, ч. 1, Минск, 1955; Вожеволнов Е. А., Люминесцентный анализ неорганических веществ, М., 1966; см. также при ст. *Люминесцентный анализ, Светящиеся составы*.

Е. А. Божевольнов, Д. Н. Васкевич.

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА —

группа количественных аналитич. методов, основанных на измерении пропускания, поглощения или рассеяния света определяемым веществом. В зависимости от характера взаимодействия определяемого вещества со световой энергией, способа ее измерения и типа используемого оптич. измерительного прибора различают следующие фотометрич. методы: 1) Спектрофотометрию (см. *Спектрофотометрия*) — определение количества вещества по поглощению монохроматич. света, измеряемого призмными или дифракционными фотоэлектрич. спектрофотометрами. 2) Фотоколориметрию (см. *Фотоколориметрический анализ*) — определение количества вещества по поглощению полихроматич. света, измеряемого фотоэлектрич. колориметрами в узких интервалах видимой части спектра. 3) Колориметрию (см. *Колориметрический анализ*) — визуальное количественное определение вещества по интенсивности окраски р-ра с использованием простейших оптич. приборов — колориметров и фотометров. 4) Турбидиметрию (см. *Нефелометрия и турбидиметрия*) — определение количества вещества по поглощению света взвешенными частицами определяемого вещества, и нефелометрию — определение количества вещества по интенсивности светового потока, рассеиваемого взвешенными частицами определяемого вещества. 5) Флуорометрию (см. *Люминесцентный анализ*) — определение количества вещества по интенсивности флуоресценции, возникающей при облучении вещества УФ-лучами.

Среди фотометрич. методов наибольшее распространение получили спектрофотометрич. и фотоколориметрич., основанные на общем принципе — существовании в известных границах прямой пропорциональной зависимости между светопоглощением р-ра и концентрацией растворенного вещества. Они характеризуются высокой чувствительностью (до $1 \cdot 10^{-7}\%$), селективностью и позволяют производить количественные определения с точностью $\pm 0,1$ — $2,0$ относит. %.

Турбидиметрич. и нефелометрич. методы основаны на различных принципах. Эти методы используются значительно реже, обычно лишь в тех случаях, когда для определяемых веществ отсутствуют цветные реакции. Высокочувствительный флуориметрич. метод позволяет в нек-рых случаях определять до $1 \cdot 10^{-9}$ г вещества с удовлетворительной точностью, однако его применение ограничено сравнительно малым числом веществ, флуоресцирующих с достаточной интенсивностью.

М. И. Булатов.

ФОТОМЕТРИЯ ПЛАМЕНИ — экспрессный метод количественного определения ряда элементов в р-рах. Ф. п. — один из видов оптич. спектрального анализа. Содержание элемента определяют путем объективного фотометрирования излучения пламени или поглощения света в нем; различают эмиссионную и абсорбционную Ф. п.

Эмиссионная Ф. п. (или просто Ф. п.). В этом, более распространенном и разработанном методе в пламя горючей смеси воздуха или кислорода с водородом или углеводородами (пропаном, бутаном, ацетиленом) с помощью распылителя, работающего под действием сжатого воздуха или кислорода, вводят анализируемый р-р в виде аэрозоля. В пламени происходит испарение растворителя и содержащихся солей металлов, к-рые диссоциируют, образуя свободные атомы. В результате возбуждения частицами газов пламени атомы и образовавшиеся в ряде случаев из них молекулы окислов MeO и гидроокисей $MeOH$ излучают световую энергию определенных длин волн, спектр к-рой состоит из отдельных линий для атомов и ряда полос для молекул. Далее измеряют фототок, возникающий в фотоэлементе или фотоумножителе под действием выделенного из всего спектра излучения определяемого элемента (рис. 1). По отсчету на гальванометре судят о наличии в р-ре определяемого элемента; количественное определение производят, сравнивая величину фототока для анализируемого р-ра с величинами фототока, полученными для серии стандартных р-ров, содержащих определяемый элемент в известной концентрации. Метод в основном применяют для определения щелочных (Li , Na , K , Rb , Cs) и щелочноземельных (Mg , Ca , Sr , Ba) металлов, а также нек-рых других (Ga , In , Tl , Pb , Mn , Cu , P и т. п.). Чувствительность метода 0,1—0,01 $\mu\text{кг/мл}$ элемента в р-ре для щелочных металлов, 0,1—5 $\mu\text{кг/мл}$ — для остальных. Достижимая точность 2—4%.

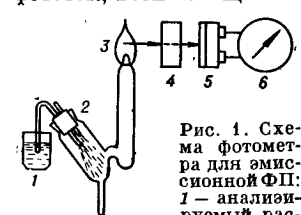


Рис. 1. Схема фотометра для эмиссионной ФП: 1 — анализируемый раствор; 2 — распылитель; 3 — пламя; 4 — селектор (светофильтр и монохроматор); 5 — фотоэлемент; 6 — гальванометр.

Темп-ра пламени является решающим фактором для возбуждения атомов элементов. В пламенах смесей воздуха с пропаном и бутаном или светильных газом (1700 — 1900°) возбуждаются лишь щелочные металлы, для определения дополнительно щелочноземельных металлов и ряда других пригодно пламя смеси ацетилена с воздухом (2300°). Наиболее универсальным горячим пламенем является пламя смеси кислорода с водородом (2600°) или ацетиленом (3150°).

Различают фотометры со светофильтрами и спектрофотометры. Первые используют, в основном, для определения Na , K , Ca и, реже, Li . В них применяют обычно низкотемп-ное пламя предварительно смешанных горючих газов с воздухом и распылители, снабженные спец. камерами распыления для удержания крупных капелек аэрозоля, не испаряющихся в пламени. Спектрофотометры для Ф. п. разнообразны по конструкции и часто снабжены спец. горелка-

ми для пламен смесей горючих газов с кислородом; газы смешиваются у выхода из сопла и раствор выпрыскивается непосредственно в пламя (комбинированные горелки-распылители). Наиболее совершенны приборы с разверткой спектра и записью его на бумажной ленте электронного потенциометра-самописца.

В СССР выпускают фотометры ФПФ-58 и ППФ-УНИИЗ со светофильтрами. В качестве спектрофотометров используют приборы, основой к-рых является монохроматор УМ-2, спектрофотометр СФ-4 или спектрограф ИСП-51 с фотоэлектрич. приставкой ФЭП-1.

В Ф. п. часто встречаются с различного рода помехами, вызываемыми наложением спектра посторонних элементов на излучение определяемого элемента или же влияниями посторонних веществ на интенсивность излучения. Последний тип помех связан гл. обр. с нарушением поступления элемента в пламя из частиц аэрозоля вследствие образования труднолетучих соединений (напр., снижение интенсивности излучения Ca в присутствии H_3PO_4 и солей Al), смещением равновесия ионизации металлов в пламени (напр., усиление излучения K , Rb , Cs при взаимном присутствии) и др. эффектами. Эти помехи устраняют подходящим выбором стандартных р-ров, буферированием солями щелочных металлов (при определении K , Rb , Cs), добавлением специальных реактивов, препятствующих образованию труднолетучих соединений и др.

Абсорбционная Ф. п. (атомно-абсорбционная спектроскопия или спектрофотометрия). Предложена как метод анализа Вэлшем в 1955; основана на способности свободных атомов металла в газах пламени поглощать резонансную световую энергию при характерных для каждого элемента определенных длин волн. Анализируемый р-р вводят в виде аэрозоля в пламя, при этом интенсивность I_0 пучка света, проходящего через пламя, уменьшается до нового значения I . Концентрация элемента в р-ре в известных пределах пропорциональна оптич. плотности пламени $D = \lg I_0/I$. Для определения содержания элемента сравнивают отсчеты оптической плотности для анализируемого р-ра с отсчетами для серии стандартных р-ров с помощью калибровочных графиков. Схема аппаратуры приведена на рис. 2. Вследствие невысокой дисперсии применяемых спектральных приборов в качестве источников света используют лампы с парами металлов (Na , K , Rb , Cs , Cd , Hg) или трубки с полым катодом из определяемого металла, содержащие в спектре аналитич. линии элемента.

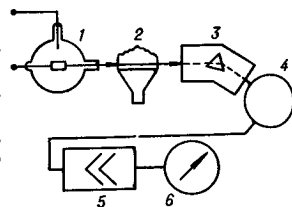


Рис. 2. Схема фотометра для абсорбционной ФП: 1 — трубка с полым катодом; 2 — пламя; 3 — монохроматор; 4 — фотоумножитель; 5 — усилитель; 6 — гальванометр.

Абсорбционная Ф. п. позволяет определять ряд элементов, не определяемых эмиссионной Ф. п. (Sb , Bi , Pt , Se , Am , Zn , Hg), или же повысить чувствительность определения нек-рых элементов (Mg , Cd , Pb и др.). Точность метода 2—4% относит. %. При этом методе также имеют место помехи, вызываемые изменением поступления атомов элементов в пламя из частиц аэрозоля, смещением равновесия ионизации и т. п.; эти помехи устраняют таким же путем, как и в эмиссионной Ф. п.

Лит.: Ползактов Н. С., Методы анализа по фотометрии пламени, М., 1959; Бурриель-Марти Ф., Рамирес-Муньос Х., Фотометрия пламени, пер. с англ., М., 1962; Herrmann R., Alkemade C. T. J., *Flammenphotometrie*, 2 Aufl., В.—[и. а.], 1960; Elwell W. T., Gidley J. A., *Atomic-absorption spectrophotometry*, Oxf.—

[а. о.], 1961; Полуэктов Н. С., Завод. лабор., 1961, 27, № 7, 830; Полуэктов Н. С., Зелюкова Ю. В., таи же, 1964, 30, № 1. Н. С. Полуэктов.

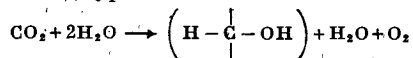
ФОТОН — элементарная частица с массой покоя, равной нулю. Вследствие этого Ф. всегда движется со скоростью света. Обычно обозначается γ . Спин Ф. равен 1. Ф. представляет собой порцию электромагнитного излучения произвольной части спектра, напр. видимого света, рентгеновского или γ -излучения. Ф. наз. также квантами, в частности, световыми квантами, рентгеновскими квантами и γ -квантами. Ф. могут испускаться и поглощаться любыми системами, содержащими электрич. заряды или токи. Ф. радиочастотного и оптич. диапазона испускаются и поглощаются атомами и молекулами; Ф. с высокой энергией (γ -кванты) испускаются при распадах ядер атомов и элементарных частиц и могут вызывать расщепления ядер атомов и образование элементарных частиц. Понятие «Ф.» было введено в 1899 М. Планком для объяснения распределения энергии в спектре излучения абсолютно черного тела. Существование Ф. означает, что электромагнитные волны с частотой ν излучаются и поглощаются только порциями (квантами) с энергией $h\nu$ (h — постоянная Планка). В 1905 А. Эйнштейн показал, что Ф. распространяются также подобно частицам с импульсом $h\nu/c$ (c — скорость света). Появление в физике Ф. в качестве элементарной частицы отражает наличие корпускулярных свойств электромагнитного излучения, проявляющихся тем ярче, чем выше частота (энергия) фотонов.

Лит. см. при ст. Элементарные частицы. Е. М. Лейкин.

ФОТОСЕНСИБИЛИЗАЦИЯ — см. Фотохимия.

ФОТОСИНТЕЗ — синтез растениями органич. веществ (углеводов, белков, жиров) из углекислого газа, воды, минеральных солей азота, фосфора и др. элементов с помощью энергии света. Ф. — основной процесс образования органич. веществ на Земле, определяющий круговорот углерода, кислорода и др. элементов, а также основной механизм трансформации солнечной энергии на нашей планете. При восстановлении 1 г-моля CO_2 до углеводного уровня запасается 112 ккал, а увеличение свободной энергии ΔF составляет 120 ккал. В процессе Ф. растения суши и океана усваивают в год $4 \cdot 10^{10}$ т углерода, разлагают $1,2 \cdot 10^{11}$ т воды, выделяют $1 \cdot 10^{11}$ т кислорода и запасают $4 \cdot 10^{20}$ кал солнечной энергии в виде химич. энергии продуктов Ф., что в 10 с лишним раз превышает годовое потребление энергии. В пищу и на корм животным человечество расходует 2 млрд. т сухой массы продукции с.-х. растений, что составляет $1/50$ часть от всей продукции Ф.

Ф. — сложный окислительно-восстановительный процесс, сочетающий фотохимич. реакции с ферментативными. Конечным результатом Ф. является окисление воды с выделением молекулярного кислорода и восстановление углекислого газа, что выражается суммарно след. ур-нием:



Необходимость двух молекул воды для этой реакции доказывается изотопным анализом кислорода.

Наряду с Ф. растений известен также Ф. бактерий. Последний, в отличие от Ф. растений, не сопровождается выделением молекулярного кислорода, что расценивается большинством исследователей как следствие использования бактериями в качестве донора водорода не воды, а сероводорода и др. восстановителей. Другим аргументом против использования бактериями воды на восстановление углекислого газа является более низкий окислительно-восстановительный потенциал бактериохлорофилла (см. Хлорофиллы). В остальном основные черты механизма Ф. бактерий совпадают с Ф. растений.

Механизм Ф. состоит из двух стадий — световой и темновой. Световая стадия включает собственно фотохимич. реакции и сопряженные с ними энзиматические, к-рые завершают окисление воды и образуют восстановленный никотинамид-аденин-динуклеотид-фосфат (НАДФ· H_2) и аденозинтрифосфорную кислоту (АТФ). Далее во второй стадии процесса Ф. НАДФ· H_2 и АТФ восстанавливают молекулу CO_2 в цикле сопряженных ферментативных реакций, к-рые могут идти и в темноте.

Не все этапы механизма Ф. выяснены. Современные представления о механизме Ф. в первой стадии представлены схематически на рис. 1. Процесс начинается

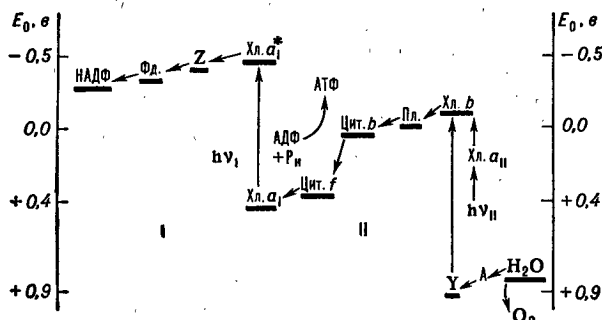


Рис. 1. Схематическое изображение механизма фотосинтеза: I — первая система; II — вторая система; Хл. — хлорофилл; Пл. — пластохинон (производное бензохинона); Цит. — цитохром; АДФ, АТФ — аденозинди- и аденозинтрифосфат (см. Аденозинфосфорные кислоты); РН — неорганич. фосфат; Фд. — ферредоксин; А, Y — неизвестные вещества.

с поглощения квантов света растительными пигментами (см. Пигменты биологические), хлорофиллами и каротиноидами и, возможно, передачи световой энергии особым формам хлорофилла a (Хл. a) с максимумами поглощения 695 мкм в первой системе (рис. 1, I) и 670 мкм во второй (рис. 1, II). Поглощенная световая энергия превращается в химич. потенциальную энергию окислительно-восстановительных реакций. Предполагается, что в I системе Хл. a_1 отдает электрон неизвестному пока акцептору Z, к-рый передает его ферредоксину (Фд), а тот — НАДФ; во II системе Хл. a_{II} сенсibilизирует окислительно-восстановительную реакцию между неизвестным веществом Y и Хл. a , к-рый восстанавливается, забирая электрон от Y, а тот, в свою очередь, — у воды. Механизм окисления воды неизвестен: еще не обнаружена система с необходимым потенциалом $E_0 \geq 0,8$ в (потенциал кислородного электрода) и не определено число промежуточных стадий и участники процесса выделения молекулярного кислорода. Движущей силой всего процесса окисления воды является конверсия кванта света, поглощаемого Хл. a_{II} с энергией 42 ккал/эйнштейн. В соответствии с этим максимально возможный окислительно-восстановительный потенциал триплетной формы Хл. a_{II} $E_0 = \pm 1,56$ в (см. Хлорофиллы), что вполне достаточно для окисления воды. Однако обнаруженные до сих пор спектральные изменения Хл. a и цитохрома f — второго предполагаемого участника этого процесса — соответствуют $E_0 < 0,5$ в. Поэтому предполагается, что с водой реагирует неизвестная система Y—A (рис. 1, II), к-рая, по последним данным, может включать марганцовый комплекс. Остальная часть схемы и последовательность сопряженных реакций были подтверждены экспериментально.

Предполагается, что окисленный Хл. a_1 забирает электрон от цитохрома f , к-рый, в свою очередь, окисляет цитохром b и т. д., так что в конце концов

структуру (рис. 3), при неблагоприятных условиях — ламеллы разрушаются, к-рая менее активна и не обладает фотостойчивостью. При большой освещенности хлоропласты выцветают и разрушаются (т. наз. фотоокисление растений). Изолированные ламеллы (рис. 4) сохраняют фотохимич. активность: выделяют кислород и восстанавливают феррицианид ($E_0 = +0,43$ в), *n*-бензохинон ($E_0 = +0,28$ в) и др. Эта способность, наз. реакцией Хилла, обнаружена недавно и у фрагментов ламелл, к-рые получили название квантосом; их размер 100×200 Å, а мол. вес из расчета, что они содержат один атом марганца, составляет 960 000. Предполагают, что ламеллы состоят из квантосом, а последние являются фотосинтетич. единицей хлоропластов. Деструкция квантосом приводит к потере фотохимич. активности. До сих пор не удается выделить нативный липопротеидный комплекс Хл. *a* и изучить его фотохимич. свойства; различный спектр поглощения форм 670, 683 и 695 м.к. объясняется как разной степенью агрегации, так и характером связи пигмента с белком. Ни ламеллы, ни квантосомы не способны к Ф. Для этого требуется целостная структура хлоропластов. Изучение механизма Ф. составляет одну из самых важных проблем современного естествознания.



Рис. 4. Строение ламеллы.

Лит.: Рабинович Е., Фотосинтез, пер. с англ., т. 1—3, М., 1951—59; Труды V Международного биохимического конгресса. Симпозиум VI, Механизм фотосинтеза, М., 1962; Ничипорович А. А., Фотосинтез и вопросы интенсификации сельского хозяйства, М., 1965; Биохимия и биофизика фотосинтеза, М., 1965; Кутюрин Б. М., Успехи соврем. биол., 1965, 59, № 2, 205; Witt Н. Т. [а. о.], Angew. Chem., 1965, 77, № 19, 821. В. М. Кутюрин.

ФОТОУПРУГОСТЬ ПОЛИМЕРОВ — возникновение оптич. анизотропии и связанного с ней двойного лучепреломления в первоначально изотропных полимерных твердых или жидких телах под действием механич. нагрузок. При одноосном растяжении или одностороннем сжатии изотропное твердое тело приобретает свойства оптически одноосного кристалла с оптич. осью, параллельной оси растяжения или сжатия. Жидкие полимерные тела становятся оптически анизотропными при течении. При более сложных деформациях, напр. при двустороннем растяжении, твердый образец становится оптически двухосным.

Для измерения величины двойного лучепреломления, возникающего при деформации, применяют интерференцию поляризованных лучей, позволяющую определить разность хода (или разность главных показателей преломления n_e и n_o) для лучей, поляризованных в плоскости, перпендикулярной к лучу по направлению главных деформаций. Поляризованный луч, проходя через плоский деформированный образец, расщепляется на два, поляризованных по направлениям главных оптич. осей в плоскости тела. Между этими двумя лучами возникает разность фаз и на выходе из образца в результате интерференции этих лучей получается эллиптически поляризованный свет, причем интенсивность света зависит от разности главных напряжений и ориентации поляризатора и анализатора по отношению к осям главных напряжений. При прохождении света через точки образца, в к-рых направления напряжений параллельны направлениям поляризации, происходит полное погашение света, а геометрич. места точек на образце, в к-рых главные напряжения одинаково направлены, образуют набор *изоклин*.

Кроме того, при прохождении луча через точки, отвечающие постоянной разности напряжений (или сдвигу фаз) для данной длины волны λ , когда разность

фаз оказывается равной целому числу длин волн (или нулю), возникает совокупность темных линий — *изохром*. Для случая малых и конечных деформаций развита математич. феноменологич. теория Ф. п., устанавливающая связь между компонентами тензора напряжений или деформаций и тензора диэлектрич. проницаемости твердых тел (т. е. между механич. и оптич. свойствами). Для малых одноосных растяжений или сжатий выполняется закон Брюстера: $\Delta n = kP$, где Δn — величина двойного лучепреломления, P — напряжение, k — постоянная Брюстера. В общем случае деформации при применимости закона Гука главные направления поляризации луча параллельны направлениям главных деформаций в плоскости, перпендикулярной к лучу, а разность в скоростях распространения двух перпендикулярно поляризованных коллинеарных лучей пропорциональна алгебраич. сумме главных деформаций в указанной плоскости.

Обратимые фотоупругие явления в твердых полимерах при малых напряжениях обусловлены в основном изменением анизотропии, к-рая связана с деформацией электронных оболочек атомов и молекул и с малой упругой ориентацией оптически анизотропных макромолекул или их частей (напр., подвижных боковых групп) вблизи их равновесных положений. Эта часть Ф. п. устанавливается практически мгновенно (со скоростью внутри- и межмолекулярных колебаний и качаний). При достаточно высоких напряжениях оптич. анизотропия твердых полимеров меняется скачком одновременно с возникновением вынужденной высокоэластич. деформации (см. *Механические свойства полимеров*).

В аморфных каучукоподобных полимерах выше темп-ры стеклования осуществляется сравнительно более медленный механизм Ф. п., связанный с раскручиванием и ориентацией значительных участков полимерных цепей за счет броуновского сегментального движения. Если оптич. анизотропии, возникающие при упругих деформациях и при раскручивании и ориентации цепей, имеют противоположные знаки, то при установлении равновесного значения двойного лучепреломления после приложения нагрузки будет происходить изменение знака двойного лучепреломления. Изучение временного хода Ф. п. в полимерах в высокоэластич. состоянии при статич. и динамич. нагрузках может быть использовано для исследования релаксационных свойств и молекулярного движения в полимерах. Из равновесного значения постоянной Брюстера $k = \Delta n / p$ можно определить оптич. анизотропию статич. сегмента макромолекулы $\Delta Y_{\text{сегм.}}$ (т. е. участка цепи, ориентирующегося в 1-м приближении независимо от соседних участков) и термодинамич. гибкости цепочки (т. е. среднюю длину сегмента).

Теория Ф. п. (фотоэластич. эффекта) для высокоэластичных полимеров развита для области как малых, так и больших растяжений (и нагрузок).

Для аморфных полимеров в высокоэластич. состоянии двойное лучепреломление при одноосном растяжении пропорционально напряжению даже в области достаточно больших удлинений, при к-рых уже не выполняется закон Гука. Закономерности Ф. п. в сильно растянутых кристаллизующихся полимерах усложняются из-за роста кристалличности при растяжении. Фотоэластич. эффект в полимерных пленках и волокнах — один из самых чувствительных методов изучения структуры полимерных цепей, характера внутри- и межцепного ближнего и дальнего порядка, ориентации цепей, кристалличности.

Лит.: Фрохт М. М., Фотоупругость, пер. с англ., т. 1—2, М.—Л., 1948—50; Ландсберг Г. С., Оптика, 4 изд., М., 1957 (Общий курс физики, т. 3); Высокомолекулярные соединения, 1961, 3, № 7, 1077; 1962, 4, № 4, 577; 1964, 6, № 2,

297; 1960, 2, № 7, 1056; 1963, 5, № 10, 1538; 1964, 6, № 5, 856.

Э. Я. Готтлиб.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ — см. *Фотохимия*.**ФОТОХИМИЯ** — область химических превращений, протекающих под действием световой радиации.

Представления о том, что только поглощенный светом может вызвать в нем химич. реакцию, впервые были высказаны в 1818 Х. Гроттсум. Тем самым по существу был открыт первый закон Ф. Почти в той же форме это общее утверждение было сформулировано Дж. Гершелем (1842) и Дж. Дрейпером (1843) и стало более широко известным под именем закона этих ученых. Первая количественная формулировка этого закона была дана Р. Бунзеном и Г. Роско (1855), показавшими, что количество фотопродукта определяется произведением интенсивности падающего света и времени его воздействия на вещество. Более точная зависимость была установлена Я. Вант-Гоффом (1904), учитывавшим поглощенный, а не падающий на вещество свет. Закон Вант-Гоффа лежит в основе формальной фотохимич. кинетики, связывающей скорость фотореакции с поглощенной в единицу времени световой энергией. Основным законом Ф. следует считать закон квантовой эквивалентности А. Эйнштейна (1912), согласно которому каждый поглощенный фотон $h\nu$ вызывает изменение одной молекулы. Световая энергия, необходимая для фотопревращения одного моля вещества, равна $6,02 \cdot 10^{23} h\nu$ и носит название эйнштейна (Е).

Эффективность фотохимич. реакции определяют к в а н т о в ы м в ы х о д о м:

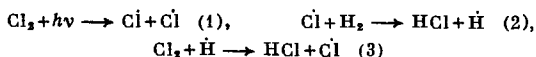
$$\gamma = \frac{\text{число молекул продукта реакции}}{\text{число поглощенных квантов}}$$

Значения γ , к-рые для разных типов фотохимич. реакций могут изменяться в весьма широких пределах, приведены ниже.

Фотохимическая реакция	Квантовый выход γ
Фоторазрушение родамина в ацетилцеллюлозной пленке	$3 \cdot 10^{-7}$
Фотовосстановление метиленового голубого	$1,6 \cdot 10^{-4}$
Фоторазрушение цианина в коллоидной пленке	$2 \cdot 10^{-3}$
Фотовыцветание тионина в присутствии Fe^{2+}	$2,5 \cdot 10^{-1}$
Фоторазложение уксусной кислоты	$4,8 \cdot 10^{-1}$
$\text{COBr}_2 = \text{CO} + \text{Br}_2$	1
$\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	$4 \cdot 100^3$
$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$	$\sim 10^3$
Фотоокисление бензальдегида в растворе	$\sim 10^4$
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$	$\sim 10^6$

а В зависимости от концентрации, λ и интенсивности света.

Для одностадийных фотореакций величина $\gamma < 1$ указывает на значительную дезактивацию первичных активных центров фотохимич. реакции. В тех случаях, когда активными центрами являются возбужденные молекулы, дезактивация заключается в передаче энергии электронного возбуждения при столкновении с др. молекулами или в излучении этой энергии (люминесценция). Если активными центрами являются атомы или радикалы — продукты фотораспада, причиной дезактивации является рекомбинация этих центров. В ряде случаев низкий квантовый выход фотохимич. реакции обусловлен эффективной обратной реакцией. Значения $\gamma \gg 1$ обусловлены многостадийным, напр., цепным характером реакции, включающим совокупность промежуточных элементарных стадий. Напр., в реакции H_2 и Cl_2 результатом поглощения кванта света является диссоциация молекулы хлора на атомы с их последующими реакциями:

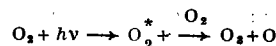


и т. д. Величина $\gamma = 10^5$ определяется длиной цепи чередующихся реакций (2) и (3). Реакция обрывается в результате $\dot{\text{Cl}} + \dot{\text{Cl}} \rightarrow \text{Cl}_2$ и $\dot{\text{H}} + \dot{\text{H}} \rightarrow \text{H}_2$, происходящих при тройных столкновениях и на стенках. Квантовый выход γ многих фотореакций зависит от длины волны

λ возбуждающего света. Напр., квантовый выход фотораспада щавелевой к-ты в воде $\gamma = 1 \cdot 10^{-2}$ при освещении с длиной волны $\lambda = 265 \text{ мкм}$ и $\gamma = 9,4 \cdot 10^{-4}$ при $\lambda = 365 \text{ мкм}$. Многие простые и сложные вещества имеют несколько полос в электронном спектре поглощения в соответствии с числом разрешенных переходов с основного уровня на электронновозбужденный. Поглощая свет различных длин волн, молекулы переходят в соответствующие возбужденные состояния, характеризующиеся различной фотохимич. активностью, что сказывается на значении γ . Кроме того, при поглощении квантов большой энергии может произойти фотораспад молекулы с образованием радикалов, ионов, являющихся промежуточными реакционными частицами. Следствием реакции с участием большого числа промежуточных активных центров является увеличение квантового выхода. Осуществляя фотохимич. реакцию под действием облучения различными длинами волн и измеряя зависимость $\gamma(\lambda)$, можно определить предельную длину волны, вызывающую фотохимич. распад, и тем самым определить прочность разрываемой связи.

Фотохимич. реакции весьма многообразны. Они могут протекать как в газовой фазе, так и в конденсированном состоянии. Фотохимич. реакции могут быть классифицированы на реакции фотоприсоединения, фотоперегруппировки, фотораспада, фотопереноса электрона и фотосенсибилизации. Различают прямые и фотосенсибилизированные реакции. В прямой необратимой фотохимич. реакции молекулы вещества, поглощая свет, взаимодействуют с молекулами-партнерами, превращаясь в продукты реакции. В фотосенсибилизированных реакциях поглощающее свет вещество (фотосенсибилизатор) в результате простых или сложных процессов «очувствляет» реакцию между другими не поглощающими свет веществами, при этом само вещество остается неизменным. В зависимости от возбуждения различают одно- и двухквантовые процессы.

К числу наиболее важных фотохимич. реакций, имеющих практич. значение, относятся реакции образования озона из молекулярного кислорода под действием УФ-радиации Солнца:



Образующийся озон O_3 поглощает УФ-радиацию Солнца в области 250—260 мкм , губительно действующую на живые организмы (см. *Озон*). К другой важной фотохимич. реакции относится реакция выделения O_2 и ассимиляция двуокиси углерода в процессе *фотосинтеза*. Фотохимич. разложение бромистого серебра лежит в основе фотографич. процесса (см. *Фотография*).

Первичные и вторичные фотохимич. процессы. Поглотив квант света, молекула вещества переходит в фотовозбужденное синглетное состояние. В этом состоянии молекула пребывает в течение 10^{-8} — 10^{-9} сек, после чего в результате дезактивационных процессов, т. е. процессов потери ее энергии электронного возбуждения, переходит в основное исходное невозбужденное состояние. Одним из процессов безызлучательной дезактивации синглетно-возбужденного состояния является конверсия в основное триплетное (метастабильное) состояние, сопровождающееся изменением направления спина оптич. электрона. Различие в мультиплетностях основного синглетного и основного триплетного состояний обуславливает значительную стабильность триплетных молекул, время жизни к-рых варьирует в диапазоне от 10^{-5} сек. до 10^1 сек. и более. У многих органич. соединений вероятность коинверсии в триплетное состояние близка к единице,

а следовательно, концентрация триплетных молекул может быть весьма значительной.

Наряду с физич. процессами дезактивации синглетно-возбужденного и триплетного состояний, приводящими к регенерации фотовозбуждаемых молекул, существуют пути химич. дезактивации, обуславливающие протекание фотохимич. реакций. Вследствие значительно большего времени жизни триплетных молекул, по сравнению с синглетно-возбужденными, вероятность столкновений последних с партнерами реакции меньше, чем для триплетных. Кроме того, согласно гипотезе А. Н. Теренина, молекула в триплетном состоянии может обладать свойствами бирадикала, что делает ее весьма реакционноспособной. Этим объясняется тот факт, что большое число фотохимич. реакций протекает через триплетное состояние. В фотохимич. превращениях могут принимать участие молекулы, перешедшие в возбужденное триплетное состояние, несмотря на незначительное время его существования. Так наз. двухквантовые фотореакции реализуются в результате последовательного поглощения первого кванта, необходимого для заселения триплетного уровня, и второго кванта, возбуждающего триплет-триплетный переход. Типичным примером двухквантовых фотореакций является фотосенсибилизированный ароматич. соединениями (бензол, толуол, этилбензол, *о*-, *м*-, *п*-ксилол, анизол и др.) распад углеводородов (метилпентан), протекающих при низких темп-рах в углеводородных растворах.

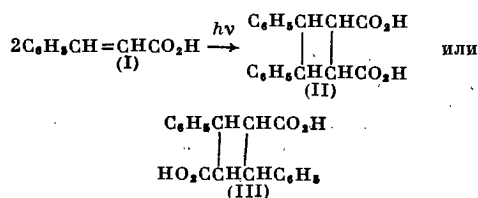
Наряду с образованием электронновозбужденного состояния (проявление первичного фотохимич. акта), молекула вещества, поглотив квант света, может претерпевать структурные изменения в результате диссоциации и ионизации. В этом случае образование активных центров — радикалов и ионов — происходит, минуя образование фотовозбужденного состояния или непосредственно после его образования. Структурные изменения как первичный фотохимич. процесс происходят также в результате перегруппировок в электронновозбужденной молекуле (фотостереоизомеризация, фототаутомеризация). К числу первичных фотохимич. реакций относятся также реакции фотоприсоединения и фотопереноса электрона (см. ниже).

Образующиеся в результате первичных фотохимич. реакций свободные атомы, радикалы или ионы могут вступать в последующие реакции друг с другом или иными партнерами. Эти реакции относятся к числу вторичных фотохимич. процессов, к-рые могут быть разделены на два типа: процессы, обуславливающие развитие или продолжение реакции, и процессы, приводящие к прекращению реакции. Напр., в реакции хлора с водородом процессом первого типа будет: $\dot{\text{Cl}} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \dot{\text{H}}$. Обрыв реакции происходит в результате взаимодействия атомов со стенкой реакционного сосуда или друг с другом: $\dot{\text{Cl}} + \dot{\text{Cl}} \rightarrow \text{Cl}_2$ и $\dot{\text{H}} + \dot{\text{H}} \rightarrow \text{H}_2$. К реакциям фотоприсоединения относятся фотодимеризация, фотоконденсация, фотоокисление и фотогидролиз.

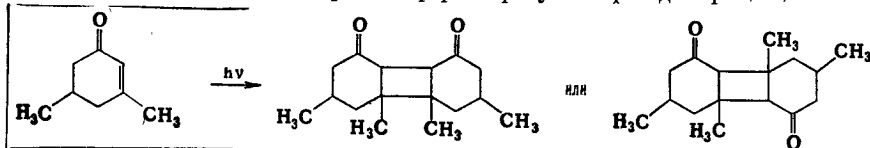
Фотодимеризация. Многие органич. вещества под действием света могут образовывать агрегаты, состоящие из двух молекул, наз. димерами. Образование фотодимера происходит в результате взаимодействия синглетно-возбужденной или триплетной молекулы с подобной ей или с невозбужденной молекулой. В зависимости от природы веществ и условий взаимодействия фотодимеры могут быть различной степени устойчивости. Напр., при освещении

солнечным светом *p*-ров антрацена образуется димер, находящийся в равновесии с мономером. В темноте происходит дезагрегация димера, приводящая к образованию исходного мономера.

Фотодимеризация может происходить также в расплаве и твердом состоянии. Напр., аценафталин образует фотодимеры в растворе, расплаве и в кристаллич. состоянии; урацил и тимин фотодимеризуются в твердом состоянии. Ряд веществ этиленового ряда образует весьма стабильные фотодимеры, являющиеся производными циклобутана. Напр., при облучении коричневой к-ты (I) солнечным светом образуются изомерные труксиновая (II) и труксиловая (III) к-ты:

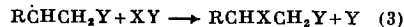
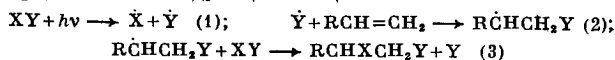


Стабильные димеры образуются также при облучении соединений, имеющих двойные связи в циклич. системах. При освещении 3,5-диметилциклогексанона в спиртовом *p*-ре образуется фотодимер:

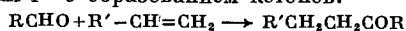


Изомеры типа циклобутана обнаружены также при облучении производных индона, хинонов, стильбена и замещенных стильбазолов.

Фотоконденсация. Под действием освещения протекает большое число реакций с образованием новых связей. Различные соединения, диссоциирующие на свободные радикалы, могут вступать в реакции присоединения к олефинам с образованием различных продуктов. Механизм этих реакций можно представить следующей общей схемой:



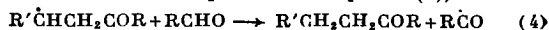
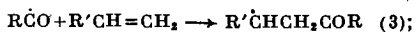
Реакция (1) приводит к образованию свободных радикалов $\dot{\text{X}}$ и $\dot{\text{Y}}$, а стадии (2) и (3) составляют цепь. По такому механизму происходит присоединение к олефинам меркаптанов, бромистого водорода, полиалогенных соединений, карбонильных соединений, спиртов. Напр., под действием УФ-излучения происходит присоединение различных альдегидов к алкенам-1 с образованием кетонов:



Реакция протекает по цепному механизму, в к-ром участвуют радикалы $\text{R}\dot{\text{C}}\text{O}$:



Развитие цепей осуществляется затем реакциями (3) и (4)

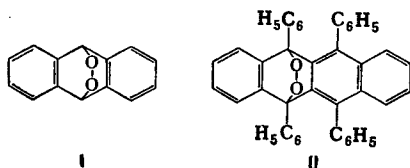


Под действием солнечного света большое число *о*-хинонов реагирует с альдегидами, образуя продукты присоединения. Для объяснения этих реакций

присоединения предложен также радикальноцепной механизм, к-рый в качестве первичного процесса включает фотоактивацию хинона до бирадикального состояния. Этот бирадикал может отрывать атом водорода от альдегида и образовать радикал RCO, к-рый затем реагирует с хиноном и начинает длинную цепь.

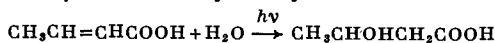
К числу др. реакций фотоокисления относятся: фотохимич. образование пинаконов присоединением спиртов к альдегидам или кетонам; реакции между диазосоединениями и полигалогенометанами и α -галогенэфирами; реакции фотополимеризации. Под действием излучения может происходить полимеризация многих диеновых и этиленовых соединений, протекающая в основном по двум путям: 1) поглощенное излучение может привести к разрыву этиленовой связи с образованием бирадикала, к-рый инициирует полимеризацию; 2) полимеризацию инициируют свободные радикалы и атомы, образующиеся в результате фотолиза.

Фотоокисление — реакция присоединения молекулярного кислорода к фотовозбужденной молекуле. Многие фотохимич. реакции, протекающие в присутствии кислорода, сопровождаются его потреблением в результате образования молярного оксида — лабильного продукта присоединения O_2 к фотовозбужденным молекулам. Образование молярного оксида происходит при взаимодействии молекул O_2 с синглетно-возбужденными и преим. триплетными молекулами субстрата и сопровождается тушением флуоресценции. Молярный оксид — лабильный промежуточный комплекс, образующийся в ходе прямого и сенсibilизированного фотоокисления органич. веществ кислородом (см. дальше) с возможным образованием фотооксида. Для многоядерных ароматич. углеводородов известно строение фотооксида, наз. также трансаннулярной перекисью. Фотооксид антрацена (I) образуется при освещении его раствора в сероуглероде



Фотооксид рубрена (II) замечателен тем, что при нагревании он обратно разлагается на O_2 и исходный углеводород, выполняя роль переносчика кислорода.

Фотогидролиз — реакция взаимодействия веществ с водой под действием света. Фотовозбужденные молекулы олефинов присоединяют молекулы H_2O по месту двойной связи. Напр., кротоновая к-та при освещении УФ-светом в присутствии воды превращается в β -оксимасляную к-ту:



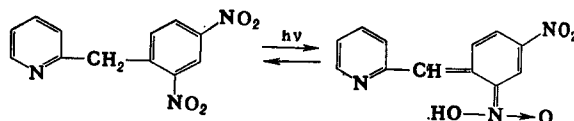
Некоторые циклич. кетоны под действием солнечного света гидролизуются до карбоновых к-т. Так, циклогексанон фотогидролизуется до капроновой к-ты. Под действием коротковолнового излучения многие аминокислоты в водном р-ре гидролизуются до соответствующих оксикислот с выделением свободного аммиака.

Под действием света протекают реакции, сопровождающиеся изменением конфигурации или строения молекул, наз. реакциями фотоперегруппировки. В результате поглощения молекулой кванта света в геометрии, конфигурации молекулы могут произойти изменения — фотостереоизомеризация (фотоизомеризация). Изменения в конфигурации обусловлены поворотом

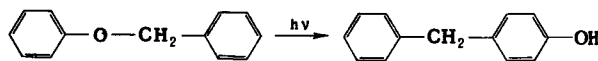
связей групп молекулы под действием энергии поглощенного кванта; напр., при освещении УФ-светом транс-форма азобензола превращается в цис-форму.

Реакции фотоизомеризации протекают как в жидком р-ре, так и в твердом состоянии и в зависимости от условий изомерные структуры имеют различную устойчивость. Так, при освещении 3,3'-диэтилтиокарбодиазанинодида в этиловом спирте светом длиной волны 500—600 мкм происходит образование транс-конфигурации, обратное превращение к-рой в цис-конфигурацию завершается в темновых условиях за 0,01 сек.

Другой вид молекулярной перегруппировки под действием света — фототаутомеризация заключается во внутримолекулярном перемещении атома водорода. Освещение 2-(2',4'-динитробензил)пиридина в адсорбированном состоянии или охлажденного р-ра приводит к появлению устойчивой голубой окраски в результате образования фототаутомера.



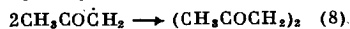
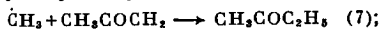
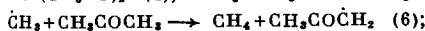
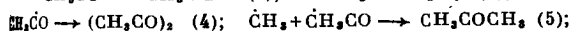
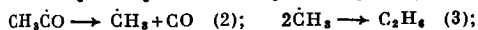
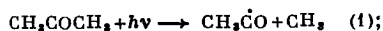
Обратная реакция при этих условиях осуществляется за несколько часов. о-Нитротолуол в водном р-ре, освещенный ультрафиолетом, образует таутомер, превращающийся в исходную структуру за 0,01 сек. Известны также фотоперегруппировки, в результате к-рых происходит перемещение атома кислорода; напр., при облучении фенолбензильного эфира основным продуктом является п-бензилфенол.



Реакциям фотораспада, или фотолиза (разложение под действием света) подвергаются вещества в газообразном, жидком или твердом состояниях. Различают прямой и сенсibilизированный фотолиз. В первом случае фотолизу подвергается вещество, поглощающее световую энергию, во втором — распадающееся вещество не поглощает свет. Распад «очувствляется» поглощающим световую энергию сенсibilизатором, остающимся в конечном итоге неизменным. Реакцию фотолиза проводят как при непрерывном облучении светом реакционной системы, так и при световом импульсном воздействии (импульсный фотолиз). Импульсный фотолиз широко применяется для изучения механизма и кинетики быстропротекающих реакций, инициируемых фотоимпульсом. Большая концентрация образующихся «активных» частиц (фотовозбужденных молекул, радикалов) под действием мощного кратковременного освещения позволяет проследить по спектрам поглощения частиц за путями их превращения. Результатом фотолиза является диссоциация или ионизация вещества.

Фотодиссоциация — распад вещества под действием света на молекулы с меньшим числом атомов, свободные радикалы или атомы — может иметь место, минуя образование возбужденного состояния или немедленно после его образования. В последнем случае за время жизни возбужденных молекул может произойти перераспределение поглощенной энергии между атомами в молекуле. Следствием перераспределения может явиться разрыв связи в группах, не ответственных за поглощение возбуждающей радиации. Фотодиссоциации подвергаются вещества в газообразном, жидком и твердом состояниях. Напр., фотолиз ацетона в парах происходит по следующим

схемам:



В результате фотодиссоциации веществ в газообразном состоянии образующиеся частицы могут находиться в возбужденном состоянии. Потеря энергии возбуждения может сопровождаться излучением света, что в свою очередь может служить основой идентификации продуктов фотодиссоциации.

Природа продуктов фотодиссоциации может быть также установлена по спектрам поглощения полученных веществ или спектрам электронного парамагнитного резонанса. Особенно большая информация была получена при применении этих методов для изучения механизма фотолиза в матрицах при низких температурах (-196°).

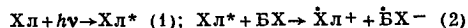
Фотоионизация — распад молекул вещества под действием света на противоположно заряженные ионы или положительно заряженный ион и свободный электрон. Фотоионизация протекает в газовой фазе и в конденсированном состоянии. Фотоионизация может происходить немедленно после поглощения кванта света или с промежуточным образованием возбужденного состояния. Примером фотоионизации, происходящей, минуя образование возбужденного состояния, является ионизация паров галогенидов серебра и таллия: $\text{TX} + h\nu \rightarrow \text{Ti}^+ + \text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$). В конденсированном состоянии реакция фотоионизации известна, напр., для лейкоцианидов. Будучи бесцветными, эти соединения приобретают окраску под действием УФ-облучения в результате появления катиона красителя. Реакции фотоионизации, сопровождающиеся освобождением электрона при освещении, наблюдаются для ароматич. аминов в твердых матрицах. К числу легко ионизируемых аминов относятся: трифениламин, три-*n*-толиламин, метилдифениламин и др. Освобожденный электрон, взаимодействуя с молекулами среды, образует весьма лабильную частицу — сольватированный электрон.

Реакция фотопереноса электрона — первичный окислительно-восстановительный процесс, протекающий под действием света. Молекулы вещества в конденсированном состоянии, поглощая свет, вступают во взаимодействие с подобными молекулами, молекулами среды или посторонних веществ (доноров или акцепторов электрона). Результатом взаимодействия может быть перенос электрона на фотовозбужденную молекулу (элементарное фотовосстановление) или от фотовозбужденной молекулы (элементарное фотоокисление).

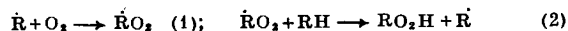
Фотовосстановление — реакция восстановления молекул вещества под действием света. Поглощая свет, молекулы вещества переходят в возбужденное «активное» состояние и вступают в реакцию восстановления. Для большинства сложных молекул реакционным «активным» состоянием является метастабильное триплетное состояние. Элементарный акт переноса электрона может осуществляться в результате столкновений возбужденных молекул с молекулами-восстановителями (динамич. восстановление) или протекать в комплексе, образованном до фотовозбуждения между молекулами субстрата и восстановителя (статич. восстановление). Перенос электрона может иметь место между двумя триплетными молекулами: $\text{A}_T + \text{A}_T \rightarrow \text{A}^+ + \text{A}^-$, приводя к образованию первично-восстановленной и первично-

окисленной молекул, напр. для *p*-ра флуоресцеина в воде, а также между триплетными молекулами и молекулами посторонних восстановителей (доноров электрона) или молекул среды. В результате фотопереноса электрона образуется первично-восстановленный лабильный продукт — радикал-ион типа семихинона. Дальнейшими реакциями этого радикала являются обратный перенос электрона, приводящий к регенерации восстанавливаемого вещества, и присоединение протона к радикал-иону с образованием нейтрального радикала: $\dot{\text{A}}^- + \text{H}^+ = \dot{\text{A}}\text{H}$. Заряженный и нейтральный радикалы идентифицируются по спектрам поглощения. Дальнейшее восстановление состоит в присоединении атома водорода к $\dot{\text{A}}\text{H}$, напр. в результате реакции диспропорционирования $\dot{\text{A}}\text{H}$: $\dot{\text{A}}\text{H} + \dot{\text{A}}\text{H} = \text{AH}_2 + \text{A}$. Для многих красителей образование фотовосстановленного продукта AH_2 сопровождается обесцвечиванием субстрата — лейкоформа красителя.

Фотоокисление — реакции окисления молекул вещества под действием света. Поглотив квант света, фотовозбужденные молекулы (синглетно-возбужденные, триплетные) вступают во взаимодействие с окислителями (катионы, молекулы-акцепторы, кислород), образуя первично-окисленный продукт в результате переноса электрона на акцептор. Напр., фотоперенос электрона имеет место при освещении красителей (эозин флуоресцеин, сафранин) в присутствии AgNO_3 , сопровождающийся выделением Ag : $\text{A}^* + \text{Ag}^+ \rightarrow \dot{\text{A}}^+ + \text{Ag}$. Дальнейшие реакции $\dot{\text{A}}^+$ приводят к разрушению красителя. В присутствии органич. акцепторов электрона обратная реакция между первично-окисленным фотопродуктом и соответственно первично-восстановленным окислителем может протекать с высокой эффективностью. Напр., под действием мощного импульсного освещения *p*-ра хлорофилла (Хл) в спирте в присутствии акцептора — бензохинона (Бх) — в спектре поглощения пигмента наблюдаются обратимые изменения, длящиеся 0,001 сек.:



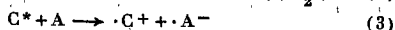
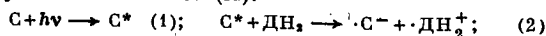
В реакции фотоокисления кислородом, протекающей через триплетное состояние и сопровождающейся тушением флуоресценции, может действовать цепной механизм. При фотоокислении олефинов под действием УФ-радиации развитие цепи обусловлено реакциями:



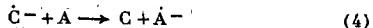
Большое значение имеет деструктивное фотоокисление веществ в конденсированном состоянии и особенно фотостарение полимеров (см. *Старение полимеров*).

Фотосенсибилизированные реакции — окислительно-восстановительные реакции, протекающие под действием света, поглощенного сенсибилизатором. В реакции фотосенсибилизированного восстановления или окисления реакция между субстратом и восстановителем (окислителем) протекает в присутствии фотосенсибилизатора, «очувствляющего» окислительно-восстановительный процесс. В ходе необратимой окислительно-восстановительной реакции фотосенсибилизатор остается неизменным. В фотосенсибилизированной реакции первичный акт сводится к поглощению света сенсибилизатором и образованию возбужденного состояния. В зависимости от условий реакции (*pH* среды, окислительно-восстановительного потенциала донора, акцептора и фотовозбужденного сенсибилизатора) фотовозбужденные молекулы сенсибилизатора (C^*) могут вступать в элементарные реакции восстановления с мо-

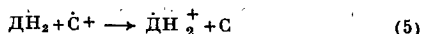
лекулой-восстановителем (DH_2) или окисления с молекулой окислителя (А):



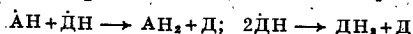
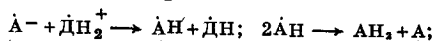
Если за реакцией (1) следует реакция (2), то дальнейший путь сенсibilизации сводится:



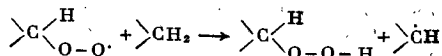
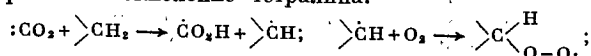
в результате чего регенерируется сенсibilизатор и происходит элементарное восстановление A^- . В случае первичного окислительного механизма фотосенсibilизатора (3) регенерация последнего происходит в результате:



Дальнейшее восстановление A^- до AH_2 обусловлено реакциями A^- и DH_2^+ :



В реакции фотосенсibilизированного окисления кислородом молекула сенсibilизатора в триплетном состоянии образует с кислородом мольоксид, инициирующий реакцию окисления в результате передачи электронной энергии возбуждения окисляемой молекулы или в результате дегидрирования окисляемой молекулы с образованием соответствующего радикала. По последнему механизму происходит сенсibilизированное окисление тетралина:



и т. д.

Лит.: Кен А., Юнг Г., Фотохимия, пер. с нем., М., 1933; Бонгеффер К., Гартен П., Основы фотохимии, пер. с нем., М., 1935; Теренин А. Н., Фотохимия красителей и родственных органических соединений, М., 1947; Кондратьев Б. Н., Кинетика химических газовых реакций, М., 1958; Шенберг А., Препаративная органическая фотохимия, пер. с нем., М., 1963; Карякин А. Б., Дуженков Б. И., Усп. химии, 1962, 31, вып. 12, 1511; Meier H., Die Photochemie der organischen Farbstoffe, B. — [u. a.], 1963. А. К. Чибисов, А. В. Корякин.

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ — явления, связанные с действием света на ход электрохимич. превращений. В общем случае они вызываются изменением концентрации веществ, участвующих в *электродном процессе*, а также перераспределением скачка потенциала вблизи границы раздела электрод-раствор при облучении. Электрохимич. характеристиками фотоэффекта являются: а) величина фотоэдс (иногда ее называют фотопотенциалом), равная изменению потенциала электрода при освещении его в режиме постоянного (или нулевого) внешнего тока; б) фототок — изменение полного тока через поверхность электрода в потенциостатич. режиме; в) фотоэлектрохимич. емкость $C_{\text{фэ}} = \frac{dQ_{\text{фэ}}}{d\Delta\phi}$ (где $Q_{\text{фэ}}$ — изменение заряда электрода, вызванное облучением, $\Delta\phi$ — фотоэдс). К оптич. характеристикам можно отнести пороговую частоту квантов света, определяющую красную границу фотоэффекта, и квантовый выход (отношение фототока к интенсивности поглощенного света). Наибольшей фотоэлектрич. активностью обладают полупроводниковые электроды, а также металлические электроды, покрытые слоем полупроводника (окислы, сульфиды и т. д.).

Основные черты теории Ф. я. сводятся к следующему. Кванты света с энергией, превышающей величину запрещенной зоны полупроводника, поглощаются вблизи освещаемой поверхности в слое толщиной

ок. 10^{-5} см; в результате возникают подвижные электроны и дырки, распределение к-рых по глубине полупроводника определяется процессами диффузии, дрейфа, объемной и поверхностной рекомбинации, а также интенсивностью обмена зарядами между полупроводником и р-ром. Полный эффект состоит из диффузионной эдс, барьерной фотоэдс и изменения скачка потенциала в ионном двойном слое. Диффузионная эдс возникает в нейтральном объеме полупроводника из-за различия в подвижностях электронов и дырок и равна:

$$\Delta\phi_d = \frac{kT}{e} \frac{\mu_p - \mu_n}{\mu_p + \mu_n} \ln \frac{\sigma_{\text{св.}}}{\sigma_T}$$

где k — постоянная Больцмана, e — заряд электрона, T — абс. темп-ра, μ_p и μ_n — подвижности дырок и электронов, σ_T и $\sigma_{\text{св.}}$ — проводимости образца вблизи освещаемой поверхности в темноте и при освещении. Барьерная фотоэдс определяется изменением изгиба зон в результате увеличения концентрации носителей заряда светом; ее величина является сложной функцией изгиба зон в полупроводнике, свойств поверхностных электронных состояний и величины тока через поверхность электрода. В простейшем случае отсутствия поверхностных состояний, малой интенсивности света и нулевого тока она равна:

$$\Delta\phi_0 = \frac{kT}{eI_s} \frac{1 - \exp(y)}{1 + y \exp(y)} L$$

где y — изгиб зон вблизи поверхности полупроводника, L — интенсивность света, $y = n_0/p_0$, n_0 и p_0 — равновесные концентрации электронов и дырок в объеме электрода, I_s — ток насыщения неосновных носителей тока, причем

$$I_s = e\Delta \left[\frac{D_0}{L_0} + S \right]$$

S — скорость поверхностной рекомбинации; Δ , D_0 и L_0 — соответственно плотность, коэфф. диффузии и длина диффузии неосновных носителей тока. Как правило, барьерная фотоэдс велика при анодной поляризации полупроводника n -типа и при катодной поляризации полупроводника p -типа (см. *Полупроводники*). В случае Ge, Si и нек-рых других полупроводниковых электродов она является основной компонентой фотопотенциала. Изменение скачка потенциала в ионном двойном слое может быть вызвано фотодесорбцией и фотоадсорбцией (изменением плотности адсорбированных частиц при освещении), а также образованием поверхностных соединений. Наиболее интересным эффектом, связанным с образованием окисного слоя, является пассивация и активация кремния в результате освещения электрода.

Заметная фоточувствительность обнаружена у некоторых металлич. электродов, свободных от поверхностных окислов и других химич. соединений полупроводникового характера, когда кванты света поглощаются поверхностными атомами металла; к явлениям этого типа относятся ускорение под действием света процесса выделения водорода на металлах. В простейшем случае фотоэффект рассматривается как эмиссия электронов из металла в р-р, к-рая наступает при пороговой частоте ν_0 :

$$\nu_0 = (\alpha_m^+ + g)/h$$

где α_m^+ — зависящая от электродного потенциала термoeлектронная работа выхода, g — скачок потенциала в слое адсорбированных диполей на границе металл — раствор, h — постоянная Планка.

В отдельную группу можно выделить Ф. я., возникающие вследствие фотолиза р-ра. В этом случае электрод служит лишь индикатором изменения концентрации электрохимически активных продуктов фотолиза (фотополярграфия).

Лит.: Brattain W. H., Garret G. G. B., «Bell. System Techn. J.», 1955, 34, № 1, 129; «Phys. Rev.», 1955, 99, № 2, 376; Мямлин Б. А., Плесков Ю. В., Электрохимия полупроводников, М., 1965; Изидинов С. О., Борунова Т. И., Веселовский В. И., ДАН СССР, 1962, 145, № 3, 598; Некоторые проблемы современной электрохимии, под ред. Дж. Бокриса, пер. с англ., М., 1958, с. 209—321. В. А. Ткач.

ФРАНЦИЙ (Francium) Fr — радиоактивный химич. элемент I гр. периодич. системы Менделеева, п. н. 87, массовое число наиболее долгоживущего изотопа 223. Стабильных изотопов не имеет. Известно 9 радиоактивных изотопов Fr с массовыми числами 212 и 217—224. Первый из изотопов Fr Fr^{223} (АсК) открыт М. Пере в 1939 как продукт α -распада Ac^{227} . Название элементу было дано в честь родины исследовательницы. Fr^{223} — единственный среди изотопов Fr встречается в природе. Этот изотоп имеет $T_{1/2} = 21$ мин., испускает β^- -частицы с $E_{\max} = 1,2$ Мэв и α -частицы с пробегом в воздухе 3,5 см. Другие изотопы Fr образуются при реакциях глубокого отщепления на тории, а также в реакциях многозарядных ионов, ускоренных до высоких энергий, с различными элементами, напр.: $Au^{197}(O^{16}, 2n)Fr^{213}$; $Tl^{203}(C^{12}, 2n)Fr^{215}$; $Pb^{208}(B^{11}, 2n)Fr^{219}$; Fr не может быть выделен в весовых количествах, т. к. периоды полураспада всех известных в настоящее время изотопов его слишком малы. В равновесии с 1 кюри Ac^{227} находится $2,5 \cdot 10^{-8}$ г Fr^{223} . В земной коре содержится $\sim 24,5$ мкг Fr.

Физические и химические свойства. Все данные по физич. свойствам Fr получены экстраполяцией. Ат. радиус 3,7 Å; ат. объем 80,5—98 см³/г-атом; ионный радиус Fr^+ 1,78 Å. Плотн. 2,1—2,4 т. пл. 15—23°, т. кип. 615—620°. Уд. теплоемкость 0,0338 кал/г·град; уд. электросопротивление $45 \cdot 10^{-6}$ ом·см (18°).

В основном состоянии атом Fr обладает конфигурацией внешней электронной оболочки 7s. Энергии ионизации (в эв): $Fr^0 \rightarrow Fr^+$ 4,0 и 21,5 соответственно. Fr является самым электроположительным из всех существующих в природе элементов. Единственной устойчивой степенью окисления его является +1; известен оптич. спектр Fr^+ , к-рый состоит из широкого дублета в красной и тесного дублета в фиолетовой области спектра. Энтальпия образования газообразного иона Fr 106,8 ккал/моль. На основании теоретич. данных рассчитаны термодинамич. характеристики большого числа соединений Fr. В химич. отношении Fr — самый ближайший аналог цезия, т. е. все характерные для Cs химич. формы должны существовать и у Fr. Будучи аналогом Cs и др. щелочных металлов, Fr способен давать лишь сравнительно небольшое число труднорастворимых соединений. Основные данные по химич. свойствам Fr получены на основании результатов по соосаждению.

Fr аналогично цезию соосаждается с гетерофосфорновольфрамовой и гетерофосфорномolibденовой к-тами из сильноокислых р-ров HCl и HNO₃ с перхлоратом, пикратом, тарtratом и хлорантимонитом цезия, хлоридами платины, а также кобальтонитритом натрия и цезия из уксуснокислого р-ра.

Выделение. Отделение Fr от актиния достигается осаждением последнего аммиаком, сульфидом аммония, карбонатом натрия или фтористоводородной к-той, с использованием лантана как носителя. Fr при этом остается в растворе, из к-рого он концентрируется (после добавления в качестве носителя цезия). Для получения препаратов Fr без носителя охлажденный исходный раствор насыщается HCl, осадок удаляется. К раствору добавляется 3—4 капли 0,4 М кремнефосфорновольфрамовой к-ты, осадок промывается холодной конц. HCl и растворяется в воде. Раствор помещается в ионообменную колонку с Дауэкс-50. Колонка промывается холодной водой, после чего Fr вымывается конц. HCl. Разделение занимает меньше 0,5 часа и Fr получается 95%-ной чистоты. Fr может быть выделен также электрофорезом на бумаге при потенциале ~ 80 в/см или методом хроматографии на бумаге. В последнем случае полоска с нанесенным на нее препаратом актиния выдерживается в течение 15 мин. в атмосфере водяного пара. Последующее хроматографирование в 10%-ном р-ре карбоната аммония приводит к перемещению Fr с фронтом растворителя. Удаление Fr с хроматографич. бумаги производится путем обработки ее дистиллированной водой.

Лит.: Гольдманский В. И., Новые элементы в периодической системе Д. И. Менделеева, 3 изд., М., 1964; Perey M., J. chim. phys., 1946, 43, 269; Dawson J. K., Nucleonics, 1952, 10, № 9, 39; Maddock A. G., Quart. Revs., 1951, 5, № 3, 270; Крестов Г. А., Радиохимия, 1962, 4, № 6, 685; Лаврухина А. К., Усп. химия, 1958, 27, № 10, 1209; Adloff J. P., Bertrand R., J. Electroanal. Chem., 1963, 5, № 6, 461; Koufim V., Lavrukhina A. K., Rodin S. S., J. Inorg. and Nucl. Chem., 1961, 21, № 3/4, 375. М. А. Торопова.

ФРЕОНЫ — группа фтор- и фторхлоруглеводородов жирного ряда, к-рые благодаря своим термодинамич. свойствам нашли широкое практич. применение как хладоносители в холодильных машинах (название Fr. происходит от лат. frigore — холод). В промышленности принята система условных обозначений Fr. Фреоны представляют собой газообразные или жидкие вещества, как правило, хорошо растворимые в органич. растворителях, а также во многих смазочных маслах и практически нерастворимые в воде. Fr. негорючи, не образуют взрывоопасных смесей с воздухом и относительно химически инертны; однако при контакте с открытым пламенем Fr. разлагаются с образованием токсичных дифтор- и фторхлорфосгена.

Фреоны	Ф-11	Ф-12	Ф-22	Ф-113	Ф-114	Ф-115	Ф-13Б1
Формула	CCl ₂ F	CCl ₂ F ₂	CHClF ₂	C ₂ Cl ₂ F ₂	C ₂ Cl ₂ F ₄	C ₂ ClF ₅	CBrF ₃
Т. пл., °C	-111,1	-155,0	-160	-35	-94	-106	-143,2
Т. кип., °C	23,77	-29,80	-40,80	47,52	3,55	-38,00	-58,70
d ₄ ^a	1,4870	1,442 ^b	1,4909	1,5764 ^г	1,57 ^в	—	—
Т. крит., °C	196	111,5	96,0	214,1	145,7	80,0	67,0
Р. крит., ат.	44,6	40,95	50,4	34,8	33,8	31,0	41,3
Т. крит., кг/л	0,554	0,555	0,525	0,576	0,582	—	—
Теплота испарения при т. кип., ккал/моль	43,51	39,90	55,90	35,04	32,80	—	29,7
Удельная теплоемкость, ккал/кг·град	0,208	0,204	0,265	0,226	0,232	—	0,190
Хладопроизводительность, ккал/м ³	49,20 ^a	305,6	495,5	17,6	90,2	490,0	16 16

^a При темп-ре исп. -15° и темп-ре конд. +30°. ^б В ккал/кг. ^в При -15°. ^г При 20°. ^д При -69°.

Давление пара:

$$\begin{aligned} \text{Ф-11} \quad \lg p &= 10,4466 - \frac{1955,8}{T} - 1,7697 \cdot 10^{-3}T + 0,1753 \cdot 10^{-4}T; & \text{Ф-114} \quad \lg p &= 5,627 - \frac{1419,70}{T} - 0,17460 \cdot 10^{-3}T; \\ \text{Ф-22} \quad \lg p &= 25,1144 - \frac{1638,82}{T} - 8,14182 \lg T + 0,51838 \cdot 10^{-3}T; & \text{Ф-115} \quad \lg p &= 4,6391 - \frac{1091,20}{T} \end{aligned}$$

Ф. устойчивы к действию серной к-ты и конц. щелочей, они не взаимодействуют с большинством используемых в технике металлов и сплавов (за исключением латуни и сплавов на основе магния).

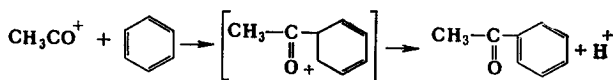
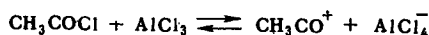
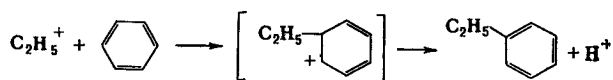
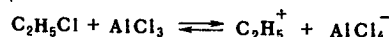
Помимо использования в качестве хладоносителей, Ф. применяют в качестве пропеллантов, для тушения пожаров (напр., фреон 13В1); нек-рые из них в больших количествах используют как сырье для получения фторолефинов и полимеров на основе последних.

Ф. получают действием фтористого водорода или фторидов сурьмы на соответствующие хлоруглеводороды (см. *Фторорганические соединения*).

Ф. практически безвредны; длительное пребывание в атмосфере, содержащей до 40% фреона-12, совершенно безопасно.

Лит.: Гудлицкий М., Химия органических соединений фтора, пер. с чеш., М., 1961; Яковкин Г. А., Фреоны. Свойства и применение, 2 изд., Л., 1959. Р. Н. Стерлин.

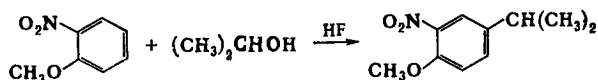
ФРИДЕЛЯ — КРАФТСА РЕАКЦИЯ — алкилирование и ацилирование ароматич. углеводородов и их производных в присутствии катализаторов кислотного характера. Классич. примерами Ф.—К. р. являются конденсация бензола с хлористым этилом и хлористым ацетилом под влиянием безводного хлористого алюминия:



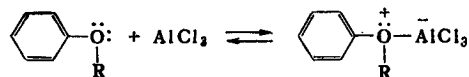
Ф.—К. р. представляет собой типичное электрофильное замещение в ароматич. ядре; роль катализатора сводится к генерации атакующей частицы алкил- или ацилкатиона.

Помимо AlCl_3 , применяют и другие катализаторы — галогениды элементов, являющиеся кислотами Льюиса, напр. BF_3 , ZnCl_2 , FeCl_3 , SbF_5 , TiCl_4 , HgCl_2 , протонные кислоты — HF , H_2SO_4 , H_3PO_4 , полифосфорную к-ту, ClSO_3H , FSO_3H , кислотные окислы и сульфиды, а также катионообменные смолы. Иногда протонные кислоты применяют как промоторы кислот Льюиса; роль промотора могут играть и следы воды.

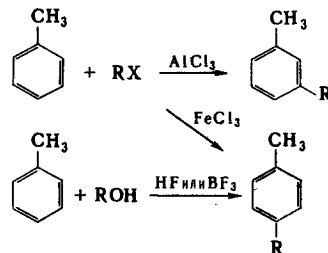
Алкилирование б. ч. проводят алкилгалогенидами, олефинами и спиртами. Для алкилгалогенидов и олефинов лучшим катализатором является AlCl_3 , а для спиртов — BF_3 . Для алкилирования ароматич. углеводородов алкилгалогенидами и олефинами достаточно каталитич. количеств AlCl_3 и др.; алкилирование спиртами, а также алкилирование соединений, содержащих комплексообразующие группы (OR , $\text{C}=\text{O}$ и др.), ведут обычно не менее чем с эквивалентным количеством катализатора. Легко вступают в реакцию ароматич. углеводороды, арилгалогениды, фенолы и их эфиры; алкилирование ароматич. соединений с заместителями II рода в ядре не удается, если одновременно не присутствует эффективный заместитель I рода. Так, ацетифенол алкилируется с незначительным выходом, а нитробензол не алкилируется, однако *о*-нитроанизол реагирует гладко:



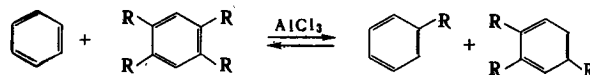
Нормальный активирующий эффект осложняется комплексообразованием с катализатором, от чего алкилирование затрудняется:



Особенно ярко это проявляется у ароматич. аминов, к-рые, как правило, не удается алкилировать по Ф.—К. р. Ориентация при алкилировании соответствует общим правилам, однако конечный результат осложняется миграцией алкильных групп, так что наряду с ожидаемыми *о*- и *п*-изомерами образуются значительные количества *м*-изомеров, особенно в присутствии AlCl_3 :

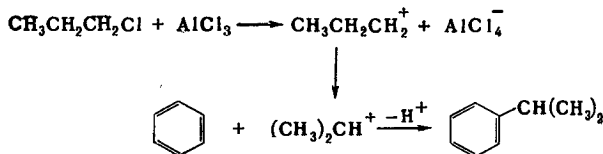


Общая тенденция при алкилировании — образование полиалкильных производных, т. к. алкильные группы как заместители I рода облегчают дальнейшее алкилирование. Число алкильных групп определяется гл. обр. стерич. факторами. Так, все 6 атомов H бензола можно заменить на CH_3 , C_2H_5 или *н*- C_3H_7 , только 4 — на *изо*- C_3H_7 и обычно 2 (редко 3) — на *трет*- C_4H_9 . Для получения моноалкильных соединений необходим избыток ароматич. соединения, соответствующий катализатор и т. п. Образованию моноалкилбензолов способствует диспропорционирование полиалкилбензолов:

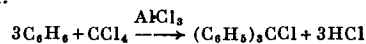


Поэтому растворителем при алкилировании служит обычно избыток алкилируемого соединения.

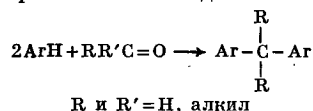
Другим осложнением является изомеризация алкильных групп в направлении от первичной к вторичной и третичной:



Алкилирующими агентами могут быть и полигалогеналканы:



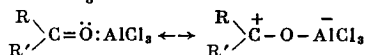
Особую группу составляют реакции алкилирования с участием карбонильных соединений:



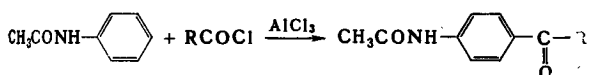
К этому типу реакций примыкает хлорметилирование (см. *Бланта реакция*).

Ацилирование по Ф.—К. р. — основной метод синтеза ароматич. и жирноароматич. кетонов.

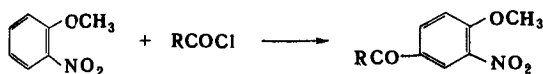
Ацилирующими средствами обычно служат хлорангидриды и ангидриды карбоновых к-т, наиболее употребительный катализатор — $AlCl_3$, количество которого должно быть ≥ 1 моля на каждую карбонильную группу продукта реакции, т. к. кетоны дают комплексы с $AlCl_3$:



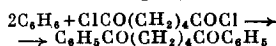
Реакционной средой служит избыток одного из реагентов или растворитель (нитробензол и сероуглерод). Ацилирование по Фриделю—Крафтсу — общая реакция для ароматич. углеводородов и их производных, содержащих заместители I рода; хотя ароматич. амины не могут быть введены в Ф.—К. р. вследствие комплексообразования с катализатором, их ацильные производные гладко ацилируются в ядро:



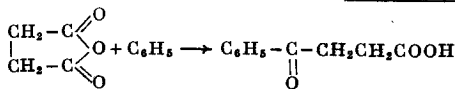
Мета-ориентанты — CO , NO_2 , SO_3H и т. д. — обычно подавляют ацилирование, если одновременно не присутствует сильный орто-, пара-ориентант. Так, нитробензол служит растворителем в реакциях ацилирования, однако *о*-нитроанизол вступает в реакцию:



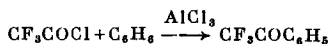
Хлорангидриды высших дикарбоновых кислот образуют дикетоны:



Ангидриды дикарбоновых к-т дают ароматические кетокислоты:



Хлорангидриды и ангидриды полигалогенокарбоновых к-т также вступают в реакцию:



В отличие от алкилирования, ацилирование свободно от таких побочных процессов, как полизамещение и перегруппировки.

Частными случаями ацилирования по Ф.—К. р. являются синтезы альдегидов по Вильсмайеру, Гаттермана реакция и Гаттермана—Коха реакция, Фриса перегруппировка и т. п. Объектами ацилирования могут быть и гетероцикл. соединения, склонные к реакциям электрофильного замещения. Разнообразные реакции ацилирования и ацилирования в жирном ряду в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса часто описывают как варианты Ф.—К. р.

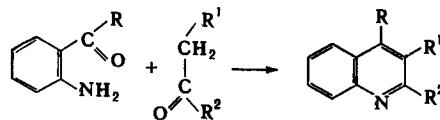
В промышленности в наиболее крупном масштабе модификации Ф.—К. р. используют в произ-ве высокооктановых топлив методами алкилирования, изомеризации и полимеризации. Из индивидуальных химич. соединений по Ф.—К. р. больше всего производят этилбензола — полупродукта получения *стирола*. Наиболее разнообразное применение Ф.—К. р. нашла в произ-ве синтетич. красителей и их полупродуктов (напр., кетон Михлера и др.).

Реакция разработана Ш. Фриделем и Дж. Крафтсом в 1877—78.

Лит.: Olah G. A. [ed.], Friedel—Crafts and related reactions, v. 1—2, N. Y.—L.—Sydney, 1963—64; Прайс Ч., в кн.: Органические реакции, сб. 3, пер. с англ., М., 1951, с. 7; Берлинер Э., там же, сб. 5, пер. с англ., М., 1951; Томас Ч., Безводный хлористый алюминий в органической химии, пер. с англ., М., 1949; Серрей А., Справочник по органическим реакциям, пер. с англ., М., 1962, с. 253.

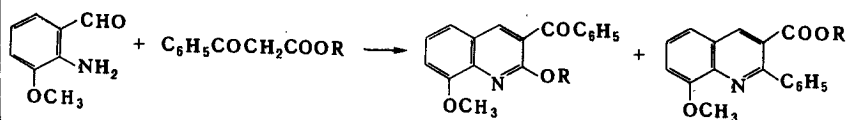
Б. Л. Дяткин.

ФРИДЛЕНДЕРА СИНТЕЗ — конденсация *о*-аминоарилкарбонильных соединений (напр., *о*-аминобензальдегида) с соединениями, содержащими группировку $-CH_2CO-$; реакция приводит к производным *хинолина*:

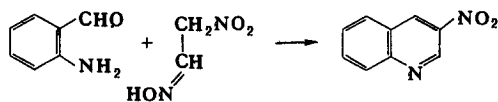


[R и R^2 могут быть H, алкильной или арильной группой, $COOH$ или OH ; R' , кроме указанных групп, может быть NO_2 , SO_3H , SO_2R , $COOR$, CN , $COSCH_3$, $COS_2C_6H_5$].

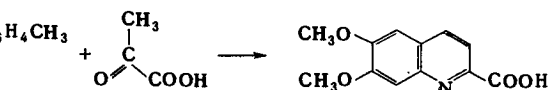
Обычно спиртовый *р-р* компонентов нагревают в присутствии каталитич. количеств щелочей, карбонатов щелочных металлов или пиперидина. Иногда лучшие результаты получают при отсутствии конденсирующих средств. В случае несимметричных 1,3-дикарбонильных соединений в результате Ф. с. обычно образуются оба возможных продукта реакции в соотношениях, к-рые зависят от условий:



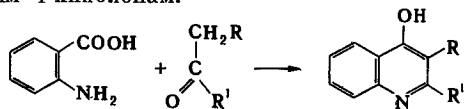
Основным ограничением Ф. с. является малая доступность *о*-аминокарбонильных соединений (см. *Пфитцингера реакция*). Ф. с. применяют обычно для синтеза труднодоступных хинолинов, замещенных в пиридиновом кольце, особенно в положении 3:



Вместо неустойчивых *о*-аминобензальдегидов в Ф. с. удобно использовать *Шиффовы основания* (модификация Борша и Рида):



Применение антралиновой к-ты приводит к замещенным 4-хинолонам:

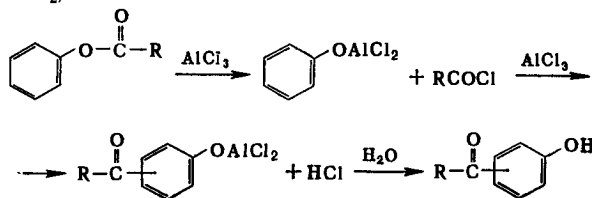


Механизм Ф. с. совершенно подобен механизму реакции Пфитцингера. Ф. с. открыт П. Фридлендером в 1882.

Лит.: Серрей А., Справочник по органическим реакциям, пер. с англ., М., 1962, с. 256; Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилла, пер. с англ., т. 4, М., 1955, с. 35.

Н. П. Гамбарян.

ФРИСА ПЕРЕГРУППИРОВКА — превращение сложных эфиров фенолов в орто- и пара-оксикетоны в присутствии к-т Льюиса (AlCl_3 , FeCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , ZnCl_2):

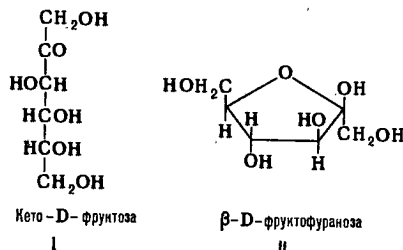


В реакцию вступают эфиры одно- и многоатомных фенолов и алифатич. и ароматич. карбоновых кислот; в качестве растворителей могут быть применены $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{Cl}_2\text{CHCHCl}_2$ и др. Ф. р. приводит к тем же продуктам, что и прямое ацилирование фенолов по Фриделю—Крафту, и подчиняется тем же закономерностям, однако в препаративном отношении она имеет ряд преимуществ.

Лит.: Блатт А. Г., Реакция Фриса, в кн.: Органические реакции, сб. 1, пер. с англ., М., 1948, с. 455.

Б. Л. Дяткин.

ФРУКТОЗА $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, мол. в. 180,16 — моносахарид, одна из 4 изомерных 2-кетогексоз (см. *Моносахариды*). Ф. широко распространена в природе в виде D-формы (левулоза, фруктовый или плодовой сахар, D-арабино-гексоза). Ф. образует несколько таутомерных форм: открытую кетонную (I), циклические — α - и β -D-фруктофуранозы и др., к-рые в водных растворах взаимопревращаются. Известен один кристаллич. изомер β -D-Ф. (II): т. пл. 102—104°, $[\alpha]_D = -133,5^\circ$ (в воде); для α -D-Ф. $[\alpha]_D = -63,6^\circ$ (в воде); $[\alpha]_D$ равновесной системы таутомерных форм в



воде равно —92—93°. Ф. дает общие реакции на кетозы, является восстанавливающим сахаром, образует ряд производных за счет кетогруппы: фенилгидразон, фенилгидразон, *n*-бромфенилгидразон и др. Озозон Ф. идентичен озозону глюкозы и маннозы.

При нагревании Ф. с резорцином и соляной к-той появляется красное окрашивание (реакция Селивана), с мочевиной — синее, с барбитуровой и тиобарбитуровой к-тами — розовое окрашивание. В основе большинства количественных методов определения Ф. лежат ее цветные реакции.

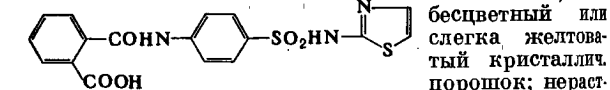
Ф. встречается в свободном виде во многих фруктах и плодах; особенно богаты Ф. помидоры, яблоки, а также пчелиный мед (ок. 50%). Ф. входит в состав многих олигосахаридов растений, в том числе сахарозы, рафинозы, олигосахаридов стахиозы и вербаскозы, а также запасных полисахаридов растений — инулина и полисахаридов бактериального происхождения — леванов.

Ф. получают из фруктов, гидролизом сахарозы и полисахаридов, построенных из остатков Ф. (фруктозанов, полифруктозанов), а также эпимеризацией D-глюкозы (при действии щелочей). Ф. — ценный пищевой сахар; ее сладость в 1,5 раза превышает сладость сахарозы и в 3 раза — сладость глюкозы. Ф.

хорошо усваивается организмом (у больных диабетом Ф. усваивается значительно лучше глюкозы). 1,6-Дифосфат Ф. — лекарственный препарат, применяется при шоковых состояниях и сердечных заболеваниях.

Лит.: Роминский И. Р., Фруктоза та инулин, Каиз, 1959; Methods in carbohydrate chemistry, ed. R. L. Whistler, M. L. Wolfrom, v. 1, N. Y., 1962; The carbohydrates, ed. W. Pigman, N. Y., 1957; Michael F., Chemie der Zucker und Polysaccharide, Lpz., 1956. Л. И. Линеич.

ФТАЛАЗОЛ [*n*-(*o*-карбокисбензамидо-бензолсульфамидо)-тиазол, фталилнорсульфазол], $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3\text{S}_2$, мол. в. 403,43 — бесцветный или слегка желтоватый кристаллич. порошок; нерастворим в воде, мало растворим в спирте, практически нерастворим в эфире и хлороформе, легко растворим в водных р-рах едких и углекислых щелочей. При нагревании смеси Ф., резорцина и конц. H_2SO_4 до 160° и обработке плава водным р-ром NaOH образуется р-р, имеющий ярко-зеленую флуоресценцию. Для количественного определения навеску Ф. кипятят в течение часа с разб. HCl, р-р титруют 0,1 н. NaNO_2 потенциметрически или по иодкрахмальной бумажке. Ф. получают нагреванием норсульфазола и фталевой ангидрида в спирте (или без растворителя) или ацилированием норсульфазола фталевой к-той в H_2O при нагревании до 98°.



Ф. применяют для лечения дизентерии, язвенных колитов и др. кишечных заболеваний, а также при оперативных вмешательствах на кишечнике; см. также Сульфамидные препараты.

Лит. см. при ст. Стрептоцид и Сульфамидные препараты. В. А. Засосов.

ФТАЛЕВЫЕ КИСЛОТЫ (бензолдикарбоновые к-ты) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$, мол. в. 166,13; известны: орто-фталевая (*o*-Ф. к.), изофталевая (*m*-Ф. к.) и терефталевая (*p*-Ф. к.) к-ты.

o-Ф. к. кристаллизуется из воды в виде блестящих листочков, т. пл. 200° (с разл.); растворимость в 100 г растворителя: H_2O — 0,57 г (20°), 7,68 г (85°); CH_3OH — 25,6 г (21,4°); $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — 13,8 г (21,4°); мало растворима в эфире, нерастворима в CHCl_3 ; константы диссоциации: $K_1 = 1,05 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 5,2 \cdot 10^{-6}$; при нагревании щелочного р-ра *o*-Ф. к. выше 300° она декарбоксилируется с образованием бензойной к-ты. *o*-Ф. к. содержится в зелени и семенной коробочке мака. В пром-сти *o*-Ф. к. (в виде ее ангидрида) получают окислением нафталина дымящей серной к-той в присутствии солей ртути или кислородом воздуха в присутствии окислов V и Mo; синтезируют также из бром- или хлорбензола, окиси углерода, карбоната щелочного металла и $\text{Ni}(\text{CO})_4$ при 250—275° и 300—600 ат. При нагревании выше температуры плавления или при действии дегидратирующих агентов *o*-Ф. к. превращается во фталевый ангидрид. Средние эфиры *o*-Ф. к. — маслянистые высококипящие жидкости, применяют в качестве пластификаторов, манометрических жидкостей, в газожидкостной хроматографии и рабочей жидкости в вакуумных диффузионных насосах.

Диметилловый эфир обладает репеллентными свойствами и применяется в составах, отпугивающих насекомых; при действии на *o*-Ф. к. PCl_5 образуется фталилхлорид.

В химич. пром-сти применяют не *o*-Ф. к., а ее ангидрид (см. Фталевый ангидрид).

m-Ф. к., т. пл. 348°, значительно хуже растворима, чем *o*-Ф. к.: 1 ч. растворяется в 460 ч. кипящей или в 7800 ч. холодной воды; $K_1 = 5,3 \cdot 10^{-4}$; $K_2 = 3,5 \cdot 10^{-6}$; получают *m*-Ф. к. окислением *m*-ксилола.

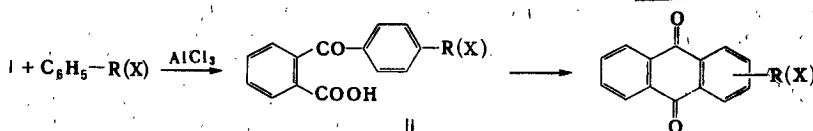
n-Ф. к. сублимируется при 300°, т. пл. 425° (в запаянном капилляре); растворима в горячей конц. H_2SO_4 , пиридине, диметилформамиде, плохо растворима в горячем спирте, нерастворима в эфире, ацетоне, воде, хлороформе, уксусной к-те; $K_1=2,9 \cdot 10^{-4}$; $K_2=3,5 \cdot 10^{-5}$ (20°). *n*-Ф. к. получают окислением *n*-ксилола или *n*-толуиловой к-ты. Из производных наибольшее значение имеет *диметилтерефталат*, к-рый применяют для синтеза волокнообразующих полиэфиров (см. *Полиэтилтерефталат*).

Лит.: В о р о ж ц о в Н. Н., Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, 4 изд., М., 1955; Chemistry of carbon compounds, ed. E. N. Rodd, v. 3, pt B, L., 1956, p. 843.

ФТАЛЕВЫЙ АНГИДРИД $C_8H_4O_3$, мол. в. 148,11 — ангидрид, *o*-бензолдикарбоновой (фталевой) к-ты (I); бесцветные иглы; т. пл. 130,8°, т. кип. 284,5°; d_4^{20} 1,527; легко возгоняется. Теплоемкость Ф. а. 0,26 кал/г·град; теплота плавления 5,48 ккал/моль; теплота испарения 12,91 ккал/моль; теплота сгорания 778,7 ккал/моль ($p=\text{const}$); $\Delta H_{298}^\circ = -110,1$ ккал/моль.

Ф. а. почти нерастворим в холодной воде (0,6% при 25°), горячей водой гидролизует в *o*-фталевую к-ту. Умеренно растворим в органич. растворителях.

Ф. а. этерифицируется спиртами до кислотных эфиров фталевой к-ты, с PCl_5 образует *фталилхлорид*, с NH_3 дает *фталимид*. При декарбоксилировании Ф. а. в присутствии H_2O образуется бензойная к-та. Весьма важны реакции конденсации Ф. а. с фенолами, продуктами к-рых являются красители фтаleineвого ряда, напр. *фенолфталеин*. Ф. а. легко конденсируется с соединениями, содержащими активную метиленовую группу (с фенилуксусной к-той, малоновым эфиром); вступает в реакцию Фриделя — Крафта с ароматич. углеводородами и арилгалогенидами, образуя *o*-аройлбензойные к-ты (II). Последние легко циклизуются в антрахинон и его производные:



Образование (II) используют для идентификации ароматич. углеводородов.

Ф. а. получают каталитич. окислением нафталина, а также *o*-ксилола воздухом в газовой фазе (см. *Окисление органических соединений*). Ф. а. применяют для получения *смол алкидных*. Синтезируемый из Ф. а. диоктилфталат и ему подобные эфиры хорошие *пластификаторы*.

Ф. а. и фталевую к-ту используют также для синтеза многих промежуточных продуктов и красителей — производных флуоресцеина, родамина и антрахинона.

Лит.: В о р о ж ц о в Н. Н., Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, 4 изд., М., 1955; Kirgk, v. 10, N. Y., 1953, p. 588.

ФТАЛЕИНЫ — группа синтетич. красителей, относящихся к *ксантеновым красителям*.

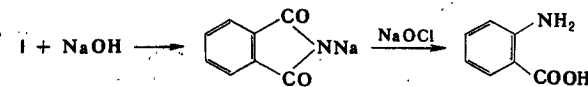
ФТАЛИЛХЛОРИД (фталилхлорид, хлорангидрид фталевой кислоты) $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COCl})_2$, мол. в. 203,02 — бесцветная маслянистая жидкость; т. пл. +16°, т. затв. +12°, т. кип. 281°, 131°/10 мм; $n_D^{15,5}$ 1,5709; d_4^{20} 1,4089; теплота сгорания 802 ккал/моль ($v=\text{const}$). Ф. растворим в бензоле, эфире, медленно гидролизуетс водой во фталевую к-ту, со спиртами образует эфиры, с аминами дает амиды фталевой к-ты; реакция Ф. с аммиаком приводит к *o*-цианбензойной к-те. Восстановление Ф. амальгамой натрия или $LiAlH_4$ дает *o*-ксилиленгликоль; с цианистой ртутью Ф. об-

разует фталицианид. Интересным свойством Ф. является его изомеризация под действием $AlCl_3$ в менее реакционноспособный 3,3-дихлорфталид (I); т. пл. 88—89°, т. кип. 276°. При нагревании (I) переходит обратно в Ф. В реакциях с участием $AlCl_3$, напр. при конденсации с бензолом или фенолами, Ф. дает производные (I) — 3,3-диарилфталиды. Получают Ф. действием PCl_5 на фталевый ангидрид при 150°; Ф. используют главным образом для получения *полиамидов*.

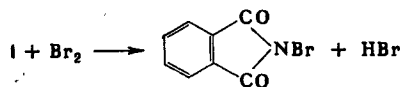
Лит.: Chemistry of carbon compounds, ed. E. N. Rodd, v. 3, pt B, L., 1956, p. 845.

Ю. В. Зейфман.

ФТАЛИМИД (имид *o*-фталевой кислоты) $C_8H_5O_2N$, мол. в. 147,13 — бесцветные иглы (из воды), призмы (из этанола), листочки (при возгонке); т. пл. 238°; растворим в горячем этаноле, нерастворим в бензоле, лигрои-не. Ф. — слабая к-та ($K=5 \cdot 10^{-9}$), реагирует с водным р-рами щелочей, образуя *N*-металлич. производные. к-рые легко вступают в *Гофмана реакцию*, образуя антрапиловую к-ту:



Ф. с хлором и бромом образует *N*-галогенозамещенные:

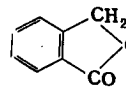


в кислой среде Ф. легко восстанавли-

вается до фталимидина:

а в щелочной, в присутствии цинко-

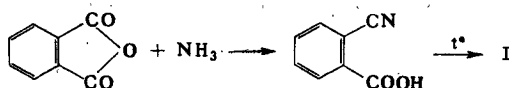
вой пыли, — до фталида:



зуют в синтезах аминов и α -аминокислот по *Габриеля реакции*.

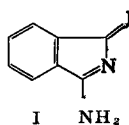
При осторожном омылении 25%-ным водным р-ром KOH на холоду гетероциклич. кольцо Ф. размыкается с образованием фталаминовой к-ты (II).

Ф. получают нагреванием *фталеевого ангидрида* с карбонатом аммония в ледяной уксусной к-те или насыщением расплавленного фталеевого ангидрида сухим аммиаком и нагреванием смеси при 170—240° под давлением; промежуточно образуется *o*-цианбензойная к-та:



Ф. применяют в пром-сти для синтеза *антрапиловой кислоты*, *N*-галогенозамещенные Ф. служат мягкими галогенирующими средствами. К. А. Билевич.

ФТАЛОГЕНЫ — группа соединений, к-рые в процессе печатания на волокне образуют *фталопи-*

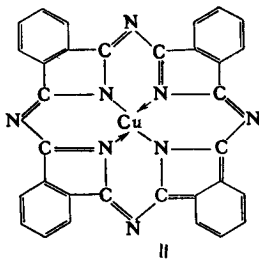
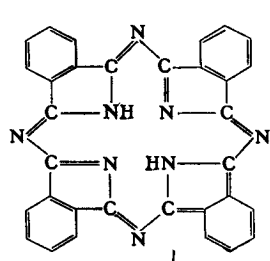
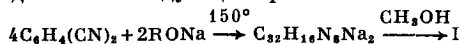


ниновые красители. Простейший Ф. — 1-амино-3-иминоизоиндоленин (I).

ФТАЛОНИТРИЛ (динитрил *о*-фталевой кислоты, 1,2-дицианбензол) $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$, мол. в. 128,14 — кристаллы (из воды или петroleйного эфира), т. пл. 141°; растворим в спирте, эфире, хлороформе, бензоле, умеренно — в воде; перегоняется с паром; при 320° в присутствии следов H_2O Ф. тримеризуется. Горячей соляной к-той Ф. медленно гидролизруется во фталевую к-ту. Получают Ф. из *о*-аминобензонитрила по *Зандмейера реакции* или дегидратацией фталамида хлорокисью фосфора в пиридине. В промышленности Ф. получают взаимодействием фталевого ангидрида с аммиаком при 400° на окиси вольфрама, хрома или марганца. Для Ф. характерна реакция с солями меди или щелочными металлами, с помощью к-рой получают *фталоцианиновые красители* и полифталоцианины, представляющие собой *полупроводники полимерные*.

Лит.: Chemistry of carbon compounds, ed. E. H. Rodd, v. 3, pt B, L., 1956, p. 850. Ю. В. Зейфман.

ФТАЛОЦИАНИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ — группа красителей производных тетрабензотетразапорфина — фталоцианина (I) или его внутримолекулярных соединений с металлами, из к-рых наибольшее значение имеет фталоцианин меди (II). Основу структуры Ф. к. составляют четыре соединенных в кольцо изоиндолных звена (см. *Изоиндолы*); т. обр., Ф. к. родственны *порфиринам* и в меньшей мере *хлорофиллам*, а также витамину B_{12} (см. *Красящие вещества природные*). (I) получают из *фталонитрила* и алкогалатов высших спиртов через динатриевое производное с последующим разложением его металлом:



его выпускают под названием *пигмент зеленовато-голубой фталоцианиновый*. Самый важный из Ф. к. — (II), производимый под названием *пигмент голубой фталоцианиновый*; этот пигмент, как и все Ф. к., отличается яркостью цвета, выдающейся светостойкостью, большой красящей силой, прочностью к действию кислот и оснований и термостойкостью (до 200°). Он возгорается в вакууме без разложения при 550—580°, умеренно растворим при кипячении только в хлорофталине, хинолине и т. п.

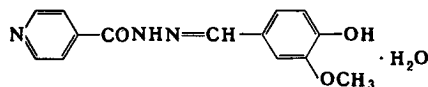
Основной метод получения (II) состоит в нагревании фталонитрила с Cu_2Cl_2 до 140° в присутствии NaCl ; благодаря экзотермичности реакции температура поднимается до 300° и процесс заканчивается в несколько минут.

Можно получать (II) конденсацией *фталевого ангидрида*, мочевины и Cu_2Cl_2 в присутствии As_2O_5 в среде трихлорбензола и др. способами. Переосаждением его из конц. H_2SO_4 переводят β -форму красителя в колористически более ценную α -форму. При хлорировании (II) в расплаве смеси AlCl_3 и NaCl при 180—190° получают высокопрочный и яркий зеленый краситель — *пигмент зеленый фталоцианиновый* (III).

Водорастворимые Ф. к. получают введением сульфогрупп; напр., сульфированием (II) получают его дисульфокислоту, натриевую соль к-рой выпускают под названием *прямой бирюзовый светочроный, краситель для хлопка, устойчивый к мокрым обработкам*. Известны также бесцветные растворимые соединения (см. *Фталолены*), наиболее простое из к-рых 1-амино-3-иминоизоиндоленин (фталоген ярко-голубой ИФЗГ). При нанесении его на ткань в составе печатной краски, содержащей соли меди, при 120—130° образуется (II). Введением различных других заместителей в ядро фталоцианина могут быть получены Ф. к. для крашения искусственных и синтетич. волокон.

Лит.: Коган И. М., Химия красителей, 3 изд., М., 1956, с. 657—63; Венкатараман К., Химия синтетических красителей, пер. с англ., т. 2, М., 1957, с. 1278—305. С. Н. Буренко.

ФТИВАЗИД (3-метокси-4-оксibenзилдигидразид изоникотиновой кислоты) $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, мол.



в. 289,30 — желтый кристаллич. порошок без вкуса, со слабым ароматич. запахом, почти нерастворим в воде. При кратковременном кипячении Ф. с динитрохлорбензолом в спирте и подщелачивании появляется буро-красное окрашивание, усиливающееся при стоянии. Количественно Ф. определяют после кипячения с 10% HCl титрованием иодатом калия в присутствии CHCl_3 . Ф. получают конденсацией ванилина с гидразидом изоникотиновой к-ты. Ф. — активное противотуберкулезное средство и применяется при туберкулезе легких и др. формах туберкулеза. По химиотерапевтич. действию Ф. близок к *тубазиду*, но менее токсичен.

Лит.: Фтивазид. [Сб. статей], М., 1954. В. Г. Янушский. **ФТОР** (Fluogium) F — химич. элемент VII гр. периодич. системы Менделеева, относится к галогенам; п. н. 9, ат. в. 18,9984. В свободном состоянии при нормальных условиях двухатомный газ F_2 .

Первым известным соединением Ф. был плавиковый шпат CaF_2 , описанный Валентином под названием «флюор» в конце 15 в. В 1771 К. Шееле получил плавиковую к-ту, к-рую А. Ампер представил как соединение водорода и неизвестного элемента флюора. Позже Ампер предложил для нового элемента название «фтор» (по-гречески — разрушительный), употребляющееся в настоящее время только в русской терминологии. Впервые Ф. получил в 1886 А. Муассан электролизом безводного фтористого водорода, содержащего добавки фтористого калия. Однако экспериментальные трудности получения Ф. и работ с ним привели к тому, что интенсивные исследования химии Ф. начались лишь с 30-х гг. 20 в. Серьезное развитие получила химия Ф. в годы 2-й мировой войны.

Ф. относится к числу наиболее распространенных элементов в природе. Содержание его в земной коре составляет: $2,7 \cdot 10^{-2}$ вес. % (по сводке А. П. Виноградова) или $6,5 \cdot 10^{-2}$ вес. % (по более поздним данным). Ф. встречается в природе исключительно в виде соединений, гл. обр. с кальцием и алюминием. Основной источник Ф. — плавиковый шпат (флюорит)

CaF_2 , в котором содержится 48,7% Ф. (см. *Кальций, Кальция галогениды*). Находится Ф. также в природных фосфатах — *апатитах* и *фосфоритах*. Во фтор-апатите $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ содержание Ф. обычно составляет 3,3%. Большое процентное содержание Ф. имеется в *криолите* Na_3AlF_6 (54,3%). Соединения Ф. встречаются также в природных водах, растительных и животных организмах.

Главное промышленное значение имеет плавиковый шпат. Крупные месторождения плавикового шпата находятся в СССР (Забайкалье, Ненецкий национальный округ, Таджикская и Казахская ССР), в США (штаты Иллинойс и Кентукки), Мексике, КНР, Европе (Италия, ФРГ, ГДР, Испания, Франция, Англия). В связи с наличием больших запасов фосфатов и их интенсивной разработкой для производства минеральных удобрений фосфаты также представляют собой перспективный источник Ф. Запасы криолита находятся гл. обр. в Гренландии; они ограничены и в связи с их интенсивной разработкой быстро истощаются.

Изотопы, атом, молекула. Ф. имеет один стабильный изотоп F^{19} . Искусственно получены пять радиоактивных изотопов: F^{16} ($T_{1/2} < 1$ мек.), F^{17} ($T_{1/2} = 70$ сек.), F^{18} ($T_{1/2} = 111$ мин.), F^{20} ($T_{1/2} = 11,4$ сек.), F^{21} ($T_{1/2} = 5$ сек.). Атом Ф. в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^5$. Наличие одного несвязанного электрона и необходимость перехода электрона при возбуждении на уровень $n=3$ обеспечивает единственную валентность атома Ф., —1. Ковалентный радиус атома 0,72 Å (из молекулы F_2), ионный радиус F^- 1,33 Å. Средство к электрону $82,1 \pm 2$ ккал/г-атом, энергия ионизации ($\text{F} \rightarrow \text{F}^+$) 401,7 ккал/г-атом. Высокие значения средства к электрону и энергии ионизации приводят к сильной электроотрицательности атома Ф., превышающей электроотрицательности атомов всех других элементов.

Молекула Ф. двухатомна. Межатомное расстояние $r_{\text{F-F}} = 1,4177 \pm 0,001$ Å. Энергия диссоциации $D_0 = 37,0 \pm 1,0$ ккал/моль. Энергия диссоциации молекулы Ф. является аномально малой и выпадает из закономерности изменения энергий диссоциации в ряду галогенов (энергии диссоциации F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 соответственно 37, 58, 46, 36 ккал/моль). При 400°К Ф. диссоциирован в незначительной степени (степень диссоциации $\alpha \approx 10^{-8}$), при 1300°К почти половина Ф. диссоциирует ($\alpha = 0,424$). Ф. поглощает свет в области 2100—3600 Å с максимумом поглощения при 2845 Å.

Физические и химические свойства. Ф. — газ бледно-желтого цвета с резким характерным запахом, похожим на смесь запахов хлора и озона. При —188,13° и давлении 760 мм рт. ст. газ конденсируется в жидкое желтого цвета, затвердевающую при —219,61°. Плотн. газообразного Ф. 1,693 г/л (0° и 760 мм рт. ст.); плотн. жидкого $d = 1,5127$ г/см³ (—188,13°), в зависимости от темп-ры $d = 1,5127 + 0,00635$ (85,02—Т); $t_{\text{крит.}} = -129,15^\circ$, $p_{\text{крит.}} = 55$ атм. Молярная теплоемкость $7,49 \pm 0,04$ ккал/моль·град (25°). Теплота испарения $1,564 \pm 0,003$ ккал/моль (—188,13°). Теплота плавления $0,1220 \pm 0,0005$ ккал/моль. При —227,60° наблюдается фазовое превращение твердого Ф., имеющее теплоту $0,1739 \pm 0,0001$ ккал/моль. Зависимость давления пара (мм рт. ст.) от темп-ры имеет вид:

$$\lg p = 7,08718 - \frac{357,258}{T} - \frac{1,3155 \cdot 10^{13}}{T^2}$$

в интервале от —219,59° до —183,75°. Давление пара (атм.): 7,1 (—170°), 13,8 (—160°), 23,4 (—150°). Теплопроводность газа $0,823 \cdot 10^{-4}$ ккал/см·сек·град (0°). Вязкость η газа (пуаз): $7,67 \cdot 10^{-5}$ (—183,2°), 25,47 · 10⁻⁵ (53,9°); вязкость жидкости (спуаз): 0,257

(—190°). Поверхностное натяжение жидкого Ф. 14,81 дин/см (—193°), диэлектрич. постоянная жидкого Ф. 1,517 (—190°).

Ф. растворим в жидком водороде. Растворимость (в $g \cdot 10^{-3}$ на 100 г HF) составляет 2,5 (—70°), 1,4 (—50°), 0,7 (—30°) и 0,4 (—20°). Жидкий Ф. неограниченно растворим в жидком кислороде и озоне.

Химия Ф. отличается специфичностью, проявляющейся гл. обр. в исключительно высокой реакционной способности Ф. и в своеобразии свойств фторсодержащих соединений. Высокая реакционная способность Ф. связана с экзотермичностью реакций фторирования, к-рая, в свою очередь, определяется аномально малой величиной энергии диссоциации молекулы Ф. и большой величиной энергии связей атома Ф. с другими атомами. Энергии связей других атомов с Ф., как правило, велики, они превышают, в частности, энергии связей этих атомов с кислородом и галогенами. Реакции прямого фторирования протекают по цепному механизму и часто легко могут перейти в горение и взрыв.

Своеобразие свойств фторсодержащих соединений связано в значительной степени с высокой электроотрицательностью атома Ф., изменяющего распределение электронной плотности в молекуле. Так, неорганич. и органич. фторсодержащие кислоты — более сильные к-ты, чем соответствующие к-ты, не содержащие Ф. Неорганич. фториды азота, напр. NF_3 , N_2F_4 и перфторамина, не обладают основными свойствами. Существенное влияние на свойства фторсодержащих соединений оказывает малая величина радиуса атома Ф.

Ф. реагирует со всеми элементами, в т. ч. азотом и даже с тяжелыми благородными газами. С кислородом Ф. реагирует в электрич. разряде, образуя при низких темп-рах фториды кислорода O_2F_2 ($\Delta H_{298}^\circ = -4,73$ ккал/моль), O_3F_2 ($\Delta H_{298}^\circ = 6,24$ ккал/моль), O_3F_4 . Реакции с кислородом — единственный известный эндотермич. процесс в химии Ф. (см. *Фториды кислорода*).

Реакции Ф. с галогенами экзотермичны, они приводят к образованию межгалогенных соединений. Хлор взаимодействует с Ф. при нагревании до 200—250°, давая монофтористый хлор ClF и трехфтористый хлор ClF_3 . Известен также ClF_5 , получаемый фторированием ClF_3 при высокой темп-ре и давлении 250 атм. Бром и иод воспламеняются в атмосфере Ф. при обычной темп-ре, при этом могут быть получены BrF , BrF_3 , BrF_5 , JF_5 , JF_7 (см. *Фториды галогенов*). Непосредственно реагирует Ф. с криптоном, ксеноном и радоном, образуя XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , KrF_2 , KrF_4 , фторид радона, состав к-рого не установлен.

XeF_2 получен при облучении УФ-светом смеси Ф. и ксенона; XeF_4 и XeF_6 — при нагревании смеси Xe и F_2 до темп-ры 300—400° при повышенном давлении. XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 — бесцветные кристаллич. вещества, термодинамически устойчивые, с темп-рами плавления: XeF_2 140°, XeF_4 ~ 114°, XeF_6 26°. Имеется упоминание о синтезе XeF_6 . При взаимодействии XeF_4 с кварцем образуется XeOF_4 — бесцветная жидкость, устойчивая при комнатной темп-ре. Известны соединения фторидов ксенона: $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$, $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{TaF}_5$, Xe_2SiF_6 , XeSbF_6 . Фториды ксенона — окислители.

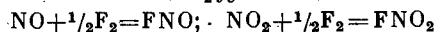
Взаимодействие Ф. с серой протекает на холоду с выделением тепла. Из фторидов серы S_2F_2 , SF_2 , SF_4 и SF_6 представляют собой газы, а S_2F_{10} — жидкость (см. *Серы галогениды*). Селен и теллур образуют высшие фториды SeF_6 и TeF_6 .

Реакция с водородом, $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{F}_2 = \text{HF}$ ($\Delta H_{298}^\circ = -64,7$ ккал/моль), протекает с воспламенением на

холоду при смешении струй газообразных H_2 и F_2 . В статич. условиях реакция гетерогенна и скорость ее зависит от материала и состояния стенок реактора. На поверхности кварца наблюдается энергичное взаимодействие при низких темп-рах; в сосудах, покрытых магнием, процесс требует иницирования. В реакции существует верхний предел воспламенения (по давлению). Реакция идет по механизму разветвленных цепей; разветвление, по-видимому, связано с диссоциацией молекулы фтора за счет колебательно-возбужденных молекул HF (см. *Фтористый водород*). Реакция с азотом: $1/2 N_2 + 3/2 F_2 = NF_3$ ($\Delta H_{298}^\circ = -30,6$ ккал/моль), протекает в разряде (см. *Фториды азота*). Древесный уголь самовоспламеняется во F_2 при обычной темп-ре. Графит реагирует при энергичном нагревании, при этом возможно образование (в зависимости от темп-ры) твердого фтористого графита $(CF)_n$ или газообразных перфторуглеродов CF_4 , C_2F_6 и др. (см. *Углерод*). С B , Si , P , As реакция протекает на холоду.

F_2 энергично соединяется с большинством металлов. Щелочные и щелочноземельные металлы воспламеняются на холоду, а Bi , Sn , Ti , Mo , W — при незначительном нагревании. Hg , Pb , U , V реагируют с F_2 при комнатной темп-ре, Pt — при темп-ре темно-красного каления. При взаимодействии металлов с F_2 образуются, как правило, высшие фториды — UF_6 , MoF_6 , HgF_2 и т. д. Нек-рые фториды (CoF_3 , MnF_3 , AgF_2 , SbF_5 , PbF_4) обладают фторирующими свойствами и нашли применение как фторирующие реагенты (см. *Фторорганические соединения*). Fe , Cu , Al , Ni , Zn практически не взаимодействуют с F_2 при обычных темп-рах благодаря образованию защитной пленки фторида. В порошкообразном состоянии металлы реагируют с F_2 при слабом нагревании. При сильном нагревании все металлы способны к горению в атмосфере F_2 (о фторидах металлов см. *Натрия фторид*, *Калия фторид*, *Серебра галогениды* и т. д.).

При взаимодействии F_2 с окислами металлов образуются на холоду, как правило, фториды и кислород; иногда имеет место образование фторокиси. Окислы неметаллов либо присоединяют F_2 , либо замещают кислород на F , напр. $SO_2 + F_2 = SO_2F_2$. Абсолютно сухое стекло очень медленно реагирует с сухим F_2 : $SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + O_2$. Вода взаимодействует с F_2 по реакции: $2H_2O + 2F_2 = 4HF + O_2$, при этом образуются также моноокись F и перекись водорода. Окислы азота легко присоединяют F_2 . Окись и двуокись азота фторируются при комнатных или низких темп-рах, давая фтористый нитрозил ($\Delta H_{298}^\circ = -15,8$ ккал/моль) и фтористый нитрил ($\Delta H_{298}^\circ = -19$ ккал/моль):



Закись азота и окись углерода не реагируют с F_2 в мягких условиях. Окись углерода при нагревании присоединяет F_2 : $CO + F_2 = COF_2$. Гидроокиси металлов фторируются, образуя фторид металла и кислород, напр. $2Ba(OH)_2 + 2F_2 = 2BaF_2 + 2H_2O + O_2$. Водные р-ры $NaOH$ и KOH реагируют с F_2 при 0° с образованием моноокиси фтора: $2NaOH + 2F_2 = OF_2 + 2NaF + H_2O$. Реакции с галогенидами металлов или неметаллов ведут на холоду к замещению галогена на F . Легко фторируются сульфиды, нитриды и карбиды, причем нитриды образуют фторид металла, азот и в небольших количествах трифторид азота.

Гидриды металлов образуют с F_2 на холоду фторид металла и фтористый водород. Аммиак в парах фторируется до фтористого водорода и азота: $2NH_3 + 3F_2 = N_2 + 6HF$. При фторировании жидкого аммиака получают наряду с N_2 и HF также NF_3 и N_2F_4 . Реакция с кислотами (или солями кислот) приводит в мягких условиях к замещению водорода, напр.:

$HNO_3(NaNO_3) + F_2 = FNO_3 + HF(NaF)$, а в более жестких условиях — к вытеснению кислорода и образованию фторокиси элемента: $Na_2SO_4 + 2F_2 = 2NaF + SO_2F_2 + O_2$. Фторированием азотной к-ты или нитратов синтезируется нитрат фтора FNO_3 , в реакции с HN_3 или NaN_3 получается азид фтора FN_3 , в реакции с $HClO_4$ или $KClO_4$ образуется $FCIO_4$. Карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов реагируют с F_2 при обычной темп-ре: $Na_2CO_3 + F_2 = 2NaF + CO_2 + 1/2 O_2$.

F_2 энергично реагирует с органич. веществами (кроме полностью фторированных), при этом могут быть получены фторорганические соединения. Об аналитич. определении F_2 см. *Фтора определение*.

Получение. Источником произ-ва F_2 служит фтористый водород, к-рый получается действием серной к-ты на плавиковый шпат при 130° . Добытый в открытых карьерах или шахтах плавиковый шпат содержит кальцит, известняк, кремнезем и другие породы и минералы. После измельчения руда обрабатывается для обогащения фторидом кальция. Товарный плавиковый шпат выпускается трех сортов — кислотный (для получения фтористого водорода), металлургический (применяется как флюс в сталелитейной пром-сти) и керамический (применяется в произ-ве стекла). Кислотный плавиковый шпат содержит не менее 97% CaF_2 . Производство F_2 осуществляется электролизом расплава кислого трифторида калия, имеющего брутто-формулу $KF \cdot (1,8-2,0) HF$. Электролит готовится из бифторида калия $KF \cdot HF$ насыщением его расплава фтористым водородом до содержания 40—41% HF в расплаве.

Известны различные варианты конструкций электролизера. Корпус электролизера и катоды могут изготавливаться из малоуглеродистой стали, аноды могут быть угольные или никелевые. Важное условие процесса заключается в отсутствии следов влаги в электролите. Электролит очищается от влаги предварительным электролизом при амперной нагрузке, составляющей половину рабочей. Электролиз ведется при среднем температурном режиме ($95-100^\circ$) и напряжении на электродах 9—11 в. Выход F_2 по току достигает 90—95%. Получаемый F_2 содержит до 5% HF , к-рый удаляется вымораживанием с последующим поглощением фтористым натрием.

F_2 хранят как в газообразном состоянии под давлением, так и в жидком виде при охлаждении жидким азотом.

Изделия для работы с жидким и газообразным F_2 изготавливают из никеля и сплавов на его основе (монель-металл), меди, алюминия и его сплавов, латуни, нержавеющей стали.

Техника безопасности. F_2 токсичен, предельно допустимая концентрация его в воздухе примерно $2 \cdot 10^{-4}$ мг/л, а предельно допустимая концентрация при экспозиции не более 1 часа составляет $1,5 \cdot 10^{-3}$ мг/л. Эти концентрации определяют органолептически (предел органолептич. распознавания $2 \cdot 10^{-5}$ мг/л). Физиологич. действие F_2 оказывает на слизистые оболочки верхних дыхательных путей, на легкие, а также на центральную нервную систему и другие органы (сердце, глаза). Контакт с кожей при концентрации F_2 выше 10 мг/л вызывает труднозаживающие ожоги. Первая помощь при отравлении F_2 заключается в кислородном дыхании. При поражении кожи необходима обильная промывка проточной водой, затем спирт и употребление пасты из $Mg(OH)_2$.

Высокая агрессивность F_2 приводит к тому, что небольшие загрязнения аппаратуры (следы масла, влаги, окалина) могут привести к воспламенению, следствием к-рого может быть горение материала в F_2 . Поэтому все оборудование должно быть тщательно очищено и обработано («пассивировано») газообразным F_2 . При пассивировании происходит фторирова-

ние поверхности металла с образованием защитной пленки фторида металла.

В связи с экзотермич. характером реакций с элементарным Ф. всегда следует считаться с возможностью взрывного протекания процесса. Фторирование элементарным Ф. следует проводить за защитными щитами. Желательно разбавление реагентов инертными веществами, необходим систематический контроль за темп-рой процесса. Для охлаждения реакторов рекомендуется применение перфторорганич. жидкостей, не реагирующих с Ф.

Применение. Элементарный Ф. применяют в жидком виде как окислитель жидких ракетных топлив. Газообразный Ф. используют в атомной пром-сти для фторирования UF_4 в UF_6 (см. *Уран, Урана галогениды*). Для других целей потребляются небольшие количества Ф.— для получения ClF_3 реакцией Ф. с хлором (применяется как окислитель жидких ракетных топлив и как фторировующий реагент), для получения SF_6 взаимодействием серы с Ф. (применяется как диэлектрик), для получения фторидов металлов — Co, Ag, Mn, Sb (нашедших применение в качестве фторировующих реагентов).

Широкое применение получили многочисленные соединения Ф.— *фтористый водород, алюминия фторид, кремнефториды, фторсульфоновая кислота, BF_3* (см. *Бор*), *фторорганические соединения* и мн. др. вещества.

Лит.: Рысс И. Г., Химия фтора и его неорганических соединений, М., 1956; *Успехи химии фтора*, Сб. статей, пер. с англ., т. 1—2, М.—Л., 1964; *К н у н я н ц И. Л., Ф о к и н А. В.* Покрытие неприсутствующего элемента, М., 1963; *Фтор и его соединения*, [Сб. статей], пер. с англ., под ред. И. Л. Куньянца и Я. М. Варшавского, т. 1—2, М., 1953—56; *Gmelin*, 8 Aufl., Syst.-Num. 5, Fluor, B., 1926 (*Ergänzungsband*, Syst.-Num. 5, Fluor, B., 1959); *Mellor*, v. 2, L.—N. Y.—Toronto, 1946, то же, v. 2, 1952; *Pascali*, t. 16, p., 1960; *Ullmann*, 3 Aufl., Bd 7, Munch.—B., 1956, S. 577—604; *Kirk*, v. 6, N. Y., 1951, p. 656—738. **А. В. Панкратов.**

ФТОРА ОПРЕДЕЛЕНИЕ. Газообразный фтор может быть определен либо путем вытеснения им других галогенов (хлора, брома, йода) из их соединений и определения количества образующегося галогена известными методами, либо путем взаимодействия фтора с металлич. ртутью с измерением уменьшения объема или уменьшения давления в сосуде с пробой газа. Для определения малых концентраций газообразного фтора в воздухе можно использовать индикаторный реактив, представляющий комплекс циркония с ализаринсульфонатом натрия или эриохромцианином R. Качественное и количественное определение фтора, входящего в состав различных соединений, проводят после разложения анализируемого образца или перевода его в раствор, в к-ром фтор определяют в виде фторид-иона (о разрушении фторсодержащих неорганич. и органич. соединений см. *Галогенов определение*).

Для качественного открытия фтора могут быть использованы методы выделения HF при действии на фториды конц. H_2SO_4 с последующей идентификацией HF либо по помутнению стекла (проба травлением), либо по выделению SiF_4 при взаимодействии HF с SiO_2 (метод висшей капли), а также методы, применяемые для его количественного определения. Из них наиболее распространено открытие фтора по обесцвечиванию под действием фторид-ионов окрашенных комплексов металлов (торий, цирконий и др.) с красителями (ализаринсульфонат натрия, пурпурин, эриохромцианин R, ксиленоловый оранжевый и др.).

Количественное Ф. о. выполняется как объемными, так и весовыми методами. Среди объемных методов наиболее употребительно титрование фторид-иона нитратом тория или циркония с применением различных индикаторов (ализаринсульфоната натрия, ксиленолового оранжевого и др.). Титрованию мешают ионы,

образующие осадки или недиссоциированные соли с фтором или торием (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Al^{3+} , Fe^{3+} и др.), а также окислители (H_2O_2 , Cl_2 и др.). Действие мешающих ионов устраняют предварительной отгонкой фтора в виде H_2SiF_6 из сернокислого или хлорнокислого р-ра в присутствии SiO_2 (кварц, стекло). Мешающее влияние окислителей значительно устраняется при использовании формиатного буферного р-ра. Используется также титрование хлоридом железа (III) в нейтральном по фенолфталеину полуспиртовом р-ре, насыщенном хлоридом натрия для понижения растворимости осадка, с роданидом аммония в качестве индикатора. Анализу мешают фосфаты, карбонаты, алюминий.

В весовом анализе применяют осаждение фторид-иона в виде $PbFCl$, CaF_2 , LaF_3 и др. с весовым или объемным окончанием аналитич. определения. При объемном варианте окончания анализа фторид-ион осаждается титрованным р-ром $Pb(NO_3)_2$ или $CaCl_2$, соответственно и избыток Pb^{2+} или Ca^{2+} титруется комплексом III с ксиленоловым оранжевым или хромоген черным для случая образования $PbFCl$, или хромоген черным для случая образования CaF_2 . Можно осадить фторид-ион титрованным р-ром $PbCl_2$ и избыток хлорид-иона оттитровать аргентометрически или меркурометрически в присутствии дифенилкарбазона в качестве индикатора.

Колориметрич. методы определения фторид-иона основаны на его свойстве обесцвечивать окрашенные комплексы металлов с красителями (желтовато-красный цирконий-хлорид-ализариновый лак, красновато-фиолетовый цирконий-ализариновый лак, розовый лак оксихлорида циркония с пурпурин, синюю окраску комплекса тория с арсеназом, пурпурную окраску комплекса тория с ксиленоловым оранжевым и др.). Известны многочисленные варианты потенциометрич., кондуктометрич., амперометрич., высокочастотного, люминесцентного определения фтора. Используются многочисленные методы, основанные на связывании фтора с помощью солей Al, Fe, Ti, Ce и др.

В органич. соединениях после их разложения фтор выделяют в виде HF или фторидов металлов, в к-рых его открывают качественно или определяют количественно описанными выше методами. **Н. Н. Жданова.**

ФТОРАЛИФАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ — фторзамещенные соединения жирного ряда, см. *Фторорганические соединения*.

ФТОРАЦЕТАТЫ — группа производных монофторуксусной к-ты общей ф-лы FCN_2COX , где $X=OH$, галоген, OR, NH_2 и др. Физич. свойства нек-рых производных монофторуксусной к-ты приведены в таблице.

Формула	Т. пл., °C	Т. кип., °C	n_D^{20}	d_4^{20}
FCN_2COOH	31—32	100/173	—	—
FCN_2COONH_4	32	104	1,3679	1,1744
$FCN_2COOC_2H_5$	—	120	1,3766	1,0926
$FCN_2COOC_2H_5CH_2F$	—	79/35	1,3900	1,2862
FCN_2COCl	—	72	1,3835	—
FCN_2CO_2O	—	89/12	—	—
FCN_2CONH_2	108	—	—	—

Монофторуксусная кислота ($K=2,2 \cdot 10^{-3}$) и ее соли (Na, K, Ba) хорошо растворимы в воде; эфиры монофторуксусной к-ты — бесцветные, обладающие приятным запахом жидкости, нерастворимы в воде. Атом фтора в Ф. малоподвижен; при длительном кипячении производных монофторуксусной к-ты в воде отщепляется незначительное число F-ионов; 10%-ный водный р-р NaOH также очень медленно омыляет фтор.

Исходными продуктами синтеза производных монофторорексусной к-ты являются ее эфиры, основной способ получения которых состоит в обмене атомов хлора или брома в соответствующих эфирах хлор- или броморексусных кислот на фтор с помощью KF при 220—240°.

Монофторорексусная к-та и все ее производные являются относительно токсичными соединениями. Физиологич. действие производных монофторорексусной к-ты проявляется в поражении нервной системы и нарушениях сердечной деятельности. Биохимич. механизм действия Ф. обусловлен образованием в *цикле трикарбоновых кислот* из монофторорексусной к-ты монофторлимонной, вместо лимонной, что нарушает нормальную функцию аконитазы — фермента, необходимого для превращения лимонной к-ты в изолимонную. Подобное нарушение цикла ведет к накоплению цитрата в тканях, и, как следствие, к развитию симптомов поражения. Аналогичным действием обладают ω -монофторорексусные к-ты $F(CH_2)_nCOOH$ (n — нечетное число) и др. ω -фторпроизводные $F(CH_2)_nX$ ($X=OH, CHO$ и др.).

Бариевая соль монофторорексусной к-ты — одно из наиболее сильных средств борьбы с грызунами, а натриевая и калиевая соли представляют собой мощные *инсектициды* системного действия (5 мг FCH_2COONa на 1 кг растения полностью уничтожает тлей). Фторацетат калия является токсичным началом ряда ядовитых растений, произрастающих в Африке.

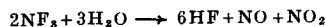
Лит.: Сондерс Б., Химия и токсикология органических соединений фосфора и фтора, пер. с англ., М., 1961; Гуд и Кук И. М., Химия органических соединений фтора, пер. с чеш., М., 1961. Р. Н. Стерлин.

ФТОРИДЫ АЗОТА — неорганич. соединения, содержащие связь N—F. Все Ф. а. имеют слабо связанный фтор (энергия диссоциации первой связи N—F составляет 58—70 ккал/моль) и являются окислителями. Термодинамически нестабильны (за исключением NF_3 и FNO) и могут разлагаться при нагревании выше 100° на элементы или трифторид азота и азот. В таблице перечислены Ф. а. и приведены их физич. свойства. Ф. а. — бесцветные газы, со специфич. запахом, похожим на смесь запахов фтора и двуокиси азота.

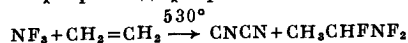
Соединение	Т. кип., °C	Т. пл., °C	Критич. условия		Стандартная теплота образования ΔH°_{298} ккал/моль
			t, °C	p, атм	
Трифторид азота	−129,1	−208,5	−39,26	44,7	−31,8±1,0
Тетрафторгидразин	−74,2	−161,5	+36,2	36,6	−2,0±2,5
Хлордифторамина	−65,9	−190,5	64,3	50,8	+4,0±3,1
Дихлордифторамина	−2,5	—	—	—	—
Дифторамина	−23	−116	+130	93	—
Дифтордиазин:					
(цис)	−105,7	−196	−1	57	+25,1±1,3
(транс)	−111,4	−172	−13	55	+25,1±1,3
Фтористый нитрозил	−59,9	−132	+70	82	−15,8±1,8
Фтористый нитрил	−72,4	−166,0	+76,3	91	−19±2
Азид фтора	−82	−154	—	—	—

Трифторид азота NF_3 . Молекула представляет собой равностороннюю трехгранную пирамиду с углом при вершине, равным 102°, расстоянием N—F 1,37 Å и расстоянием F...F 2,14 Å. Энергия диссоциации первой связи N—F составляет 58,4±4,4 ккал/моль, средняя энергия диссоциации двух других связей 70,5±1,6 ккал/моль. Дипольный момент 0,21 D. NF_3 поглощает свет с $\lambda < 1800$ Å. Равновесное давление паров (мм рт. ст.) $\lg P = 6,77966 - \frac{501,913}{(T-15,37)}$ для t от −183° до −129° и $\lg P = 4,27264 - \frac{613,330}{T}$ для t от −129° до +40°. Плотн. жидкости $d = 2,103 - 3,2994 \cdot 10^{-3} T - 4,675 \cdot 10^{-6} T^2$.

Химическое поведение NF_3 отличается необычной для Ф. а. пассивностью. Окислительная способность проявляется лишь при высоких темп-рах. При обычной темп-ре NF_3 не корродирует металлы. NF_3 слабо растворим в воде и не взаимодействует с ней, не взаимодействует также с р-рами щелочей и разб. серной к-той, с сухим стеклом, ртутью, окисью марганца. По отношению к водороду инертен до 350°. Смеси NF_3 с водородом, аммиаком, метаном, окисью углерода, сероводородом и парами воды взрывают при нагревании или при пропускании электрич. искры, напр.:



Наиболее изученной реакцией NF_3 является превращение его в тетрафторгидразин при повышенной темп-ре в присутствии акцепторов фтора. Напр., при термич. взаимодействии NF_3 с такими металлами, как медь, железо, ртуть, или с углем образуются тетрафторгидразин и соответствующие фториды. Нагревание NF_3 с гексафторпропиленом в поточной системе на фториде натрия при 450° приводит к получению фторуглеродов от C_3 до C_6 . При 320° NF_3 с гексафторпропиленом над фторидом цезия дает смесь веществ, среди к-рых главными являются: $(CF_3)_2CF - CF(CF_3)_2$; $(CF_3)_2CF - NF_2$; $(CF_3)_2C = NF$. При совместном пиролизе NF_3 с этиленом с небольшим выходом образуются дициан и α -фторэтилдифторамина:



Окислительные реакции NF_3 используются для получения высокотемпературного пламени. Раскаленный древесный уголь горит в NF_3 более энергично, чем в кислороде. Восстановители, такие, как водород и аммиак, будучи подожжены, горят в NF_3 с выделением большого количества тепла.

Трифторид азота получается электролизом расплава бифторида аммония или фторированием азотсодержащих органич. (напр., изоцианаты) или неорганических (аммиак, амид натрия) веществ. Термодинамически возможен синтез из элементов в разряде. Применяют в производстве тетрафторгидразина, для сварки металлов при горении смеси NF_3 с водородом.

Тетрафторгидразин N_2F_4 . Энергия диссоциации связи N—N в молекуле 19,8 ккал/моль, средняя энергия диссоциации связи N—F 71,0 ккал/моль. Равновесное давление паров (мм рт. ст.):

$$\lg P = -820,75/T + 7,0051$$

для темп-р от −161° до −74,2° и

$$\lg P = -861,57/T + 7,1950$$

для t от −74,2° до 36°. N_2F_4 способен к равновесной гомолитич. диссоциации на дифторамино-радикалы $N_2F_4 \rightleftharpoons 2NF_2$. Энтальпия реакции равна 19,8±0,8 ккал/моль, зависимость степени диссоциации от T и P (мм рт. ст.) передается ур-нием:

$$\lg \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} = 12,96 - 4590/T (\pm 197/T) - \lg P$$

При $P=1$ атм и темп-ре 25° в N_2F_4 находится ок. 0,2%, а при 100° — ок. 7 об. % радикалов NF_2 .

Химич. свойства N_2F_4 в значительной степени определяются способностью молекулы диссоциировать на радикалы NF_2 , чем обусловлено поведение N_2F_4 , как дифтораминирующего реагента. Дифтораминирующее действие N_2F_4 проявляется в реакциях присоединения к олефинам $(N_2F_4^+ > C=C \rightarrow >C-C<)$, при синтезе дифторамина из N_2F_4 и C_6H_5SH (или

C_4H_9SH), при синтезе NF_2NO из NO и N_2F_4 , при взаимодействии N_2F_4 с органич. веществом, диссоциирующим на радикалы (напр., при фотолизе).

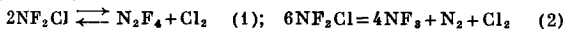
N_2F_4 обладает также фторирующим действием, сопровождающимся элиминированием азота. Фторирование наблюдается при взаимодействии с неорганич. восстановителями (K , J^- , S), дицианом, перфторалкилдифторидом иминосеры. Оба типа реакций — дифтораминирование и фторирование — могут про-

текать параллельно (напр., $N_2F_4 + SO_2 \xrightarrow{h\nu} FSO_2NF_2$), что в некоторых случаях объясняется фотодиссоциацией

дифторамино-радикала ($NF_2 \xrightarrow{h\nu} NF + F$). При взаимодействии N_2F_4 со смесью перфторалкилоксидов и окиси азота или с нитрозосоединениями образуется N -фтор- N -перфторалкилдиазин $RF-NONF$. С пятифтористой сурьмой дает аддукты состава NF_2SbF_5 и $(NF_2)_2 \cdot (SbF_5)_3$.

N_2F_4 получают конверсией трифторида азота над углем (промышленный метод), а также разложением UF_6 , NF_2H или окислением p -ров NF_2H . Применяют как дифтораминирующий реагент при синтезе органич. дифтораминосоединений; представляет интерес и как окислитель жидких ракетных топлив.

Хлорид фторамина NF_2Cl — хлорирующий и дифтораминирующий реагент. Способен термически разлагаться:



Реакция (1) начинается ок. 100° ; катализируется материалом стенок реактора, примесями воды. Термодинамически реакция равновесна, однако обратная реакция возможна при темп-рах разложения NF_2Cl по реакции (2). Химич. поведение основано в значительной степени на легкости гомолитич. диссоциации связи $N-Cl$ с образованием радикала NF_2 . Диссоциация происходит, как правило, при хлорирующем действии хлордифторамина. В связи с образованием в ходе реакции радикала NF_2 , хлордифторамин во многом повторяет химич. поведение тетрафторгидразина. Получают действием фтора и хлора на азид натрия, а также при хлорировании дифторамина.

Дифторамин NF_2H . В молекуле расстояние $N-F$ $1,400 \pm 0,02 \text{ \AA}$, расстояние $N-H$ $1,026 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $\angle F-N-F$ $102,9 \pm 0,2^\circ$, $\angle H-N-F$ $99,8 \pm 0,2^\circ$. Дипольный момент $1,93 \pm 0,02 \text{ D}$. Плотн. жидкости (g/ml) $d = 1,424 - 0,00202t$. NF_2H — взрывчатое вещество, чувствительное к удару в жидком и твердом состоянии. Медленное разложение передается ур-нием: $5NF_2H = 2N_2F_4 + NH_4F + HF$. Дифторамин обнаруживает амфотерные свойства. Растворяется в воде, проявляя кислотные свойства: $NF_2H = H^+ + [NF_2]^-$. Дифторамид-анион медленно гидролизуетс до F^- , N_2O и N_2F_2 . При взаимодействии с кислотами Льюиса (BCl_3 , BF_3) дифторамин проявляет себя как слабое основание, образуя $NF_2H \cdot BX_3$ со связью $B-N$. Аддукты стабильны ниже 0° . NF_2H обладает свойствами как окислителя, так и восстановителя. При взаимодействии с восстановителями ведет себя, как типичный окислитель. Напр., реакция $NF_2H + 4J^- + 3H^+ = 2J_2 + NH_4^+ + 2F^-$ может применяться как аналитическая. При взаимодействии с окислителями (Fe^{3+} , $FeClO_4$, O_2) дифторамин, растворенный в различных растворителях, окисляется до N_2F_4 : $NF_2^- + Fe^{3+} = 1/2 N_2F_4 + Fe^{2+}$.

В химич. реакциях дифторамин действует как дифтораминирующий реагент. Дезаминирует органич. амины, образуя алканы или алкены. Водород в дифторамине замещается на хлор при действии фосгена на раствор дифторамина в пиридине, а также при взаимодействии газообразных NF_2H и HCl или BCl_3 . Дегидрофторируется в контакте с KF и RbF , образуя дифтор-

диазины. С диметилловым и диэтиловым эфиром дает нестабильные аддукты.

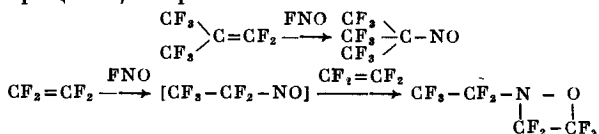
Получают действием серной к-ты на дифтораминомочевину — продукт фторирования мочевины, а также на трифенилметилдифторамин, синтезируемый из N_2F_4 и трифенилметилхлорида в присутствии ртути; известен также синтез из N_2F_4 и меркаптанов или арсинов.

Дифтордиазины N_2F_2 . Соединения существуют в виде пространственных *цис*- и *транс*-изомеров. Изомеризация дифтордиазинов — термодинамически

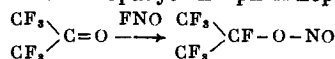
равновесный процесс. $K_c = \frac{C_{цис}}{C_{транс}} = 9,5$ и не зависит

от темп-ры. При нагревании разлагаются на элементы. Химич. поведение дифтордиазинов характеризуется фторирующей способностью с элиминированием азота. *Цис*-изомер обладает большей кинетич. активностью, чем *транс*. Иницируют полимеризацию олефинов. *Цис*-изомер образует с AsF_3 , SbF_5 и BF_3 стабильные соли $N_2F^+AsF_4^-$, $N_2F^+SbF_6^-$, $N_2F^+BF_4^-$, содержащие катион фтордиазония. Получают дифтордиазины фторированием азиды натрия; они образуются также, как побочный продукт при электролизе бифторида аммония; синтезируются из дифторамина.

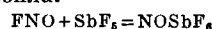
Фтористый нитрозил FNO — фторирующий и нитрозирующий реагент; при взаимодействии с неорганич. веществами получают фториды и окись азота. Реакция с олефинами приводит к образованию фторнитрозосоединений или продуктов их превращений, напр.:



С перфторкетонами образует нитриты перфторспиртов:

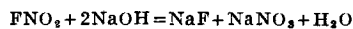


С фторидами Si , Sb , As и др. веществами дает ионные соединения нитрозила:

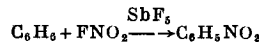


Получают фторированием окиси азота. Термодинамически стабильное и экзотермическое соединение является продуктом окисления других фторидов азота. Напр., синтезируется из N_2F_4 и N_2O или N_2F_4 и кислорода. Термодинамически возможен синтез из элементов.

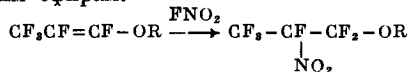
Фтористый нитрил FNO_2 — фторирующий и нитрующий реагент. Фторирует большинство неорганич. соединений при обычной темп-ре. Количество поглощается водным p -ром щелочи:



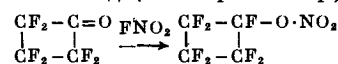
Взаимодействие с ароматич. углеводородами в присутствии кислот Льюиса приводит к нитросоединениям:



Присоединяется по двойной связи к алкилперфторвиниловым эфирам:



С перфторкетонами дает нитраты перфторспиртов:



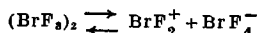
Лит.: Панкратов А. В., Усп. химии, 1963, 32, вып. 3, 336; Colbourn C. B., в кн.: Advances in fluorine chemistry, v. 3, L., 1963; Гофман К. Дж., Невилл Р. Т., Усп. химии, 1963, 32, вып. 8, 984. А. В. Фокин, А. В. Панкратов.

ФТОРИДЫ ГАЛОГЕНОВ — соединения, содержащие связь галоген — фтор. Известны ClF , ClF_3 , ClF_5 , BrF , BrF_3 , BrF_5 , JF_5 , JF_7 , а также оксифториды FClO_3 и FClO_2 . Фториды хлора синтезируются реакцией элементов при нагревании до 200—300°, фториды брома и иода — при контакте элементов на холоду.

Трехфтористый хлор ClF_3 — зеленовато-желтая жидкость с запахом фтора; плотн. 1,8662 (10°); т. кип. 11,76°, т. пл. — 76,31°; теплота испарения 6,580 ккал/моль (11,76°), теплота плавления 1,8193 ккал/моль; $t_{\text{крит.}}$ 170°, $P_{\text{крит.}}$ 63 атм., $v_{\text{крит.}}$ 0,652 г/см³. Диэлектрич. проницаемость 4,304 (25°). Дипольный момент пара 0,65 D. Теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -37,702$ ккал/моль. Термически ClF_3 стабилен, при высоких темп-рах диссоциирует: $\text{ClF}_3 \rightleftharpoons \text{ClF} + \text{F}_2$. Химич. поведение отличается исключительной агрессивностью, близкой к элементарному фтору. При взаимодействии с кислотами Льюиса AsF_5 , SbF_5 , BF_3 , PF_5 образует соли с катионом ClF_2^+ ($\text{ClF}_3 + \text{SbF}_5 = \text{ClF}_2^+ \text{SbF}_6^-$), а в реакции с фторидами рубидия, цезия или с фтористым нитрозидом дает соли с анионом ClF_4^- ($\text{ClF}_3 + \text{FNO} \rightleftharpoons \text{NOClF}_4$). ClF_3 синтезируется из фтора и хлора при 280°.

Перхлорид фтора FClO_3 — бесцветный газ с характерным сладковатым запахом; плотн. жидкости 1,70 (—50°); т. кип. —46,88°, т. пл. —146±2°; теплота испарения 4,61 ккал/моль (—46,88°), теплота плавления 9,162 ккал/моль; $t_{\text{крит.}}$ 95,18°, $P_{\text{крит.}}$ 53,0 атм. $\Delta H_{298}^\circ = -5,5 \pm 0,7$ ккал/моль. Давление пара $P_{\text{атм.}} = 4,4682 - 1010,8/T$ от —40° до +95,18°. Термически стабилен до темп-р ок. 500°. FClO_3 — фторирующий реагент. При взаимодействии с солями вторичных нитроалканов вызывает фторирующее действие, образуя фторнитросоединения. Относится к веществам средней токсичности. Синтезируется через перхлорат калия и фторсульфоновую к-ту.

Трехфтористый бром BrF_3 — бесцветная жидкость; плотн. жидкости 2,515 (127,0°); т. кип. 127,0°, т. пл. 8,8°, $\lg P(\text{мм рт. ст.}) = 8,414 - 2220/T$ (от —5° до 80°). Электропроводность $8,1 \cdot 10^{-3}$ ом⁻¹ см⁻¹ (при т. пл.). Электропроводность объясняется диссоциацией димерной молекулы:



BF_3 — сильный фторирующий агент, способен образовывать ионные соединения с анионом BrF_4^- или катионом BrF_2^+ . Синтезируется из фтора и брома (газообразного и жидкого) на холоду.

Лит.: Фиалков Я. А., Межгалогенные соединения, Киев, 1958. А. В. Панкратов.

ФТОРИДЫ КИСЛОРОДА — неорганич. соединения, содержащие связь O—F. К этой группе относятся как соединения фтора с кислородом — монооксид фтора OF_2 , двуокись фтора O_2F_2 , фторид озона O_3F_2 , фторид оксозона O_4F_2 , так и соединения фтора, кислорода и др. элементов — нитрат фтора FONO_2 и перхлорат фтора FClO_3 . Ф. к.— эндотермич. соединения, обладающие сильной окислительной способностью. За исключением OF_2 , соединения при обычной темп-ре термически неустойчивы; FNO_3 и FClO_4 сильно взрывчатые; O_2F_2 , O_3F_2 и O_4F_2 устойчивы лишь при низких темп-рах.

Фтора монооксид OF_2 — бесцветный газ с резким специфич. запахом, сильно токсичен. Конденсируется при —144,8° в бледно-желтую жидкость, затвердевающую при —223,8°; плотн. жидкости (г/мл): $d = 2,190 - 0,00523T$; $t_{\text{крит.}}$ — 58,0°; $P_{\text{крит.}}$

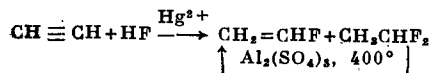
48,9 атм., $v_{\text{крит.}}$ 97,6 см³/моль. Теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = 6,0 \pm 2,0$ ккал/моль. Давление пара (мм рт. ст.): $\lg P = 7,3892 - 578,64/T$. Термически OF_2 относительно стабильна, медленное разложение на элементы начинается при ~200°. Чистая OF_2 невзрывчата даже при действии сильных импульсов. При длине волны 5400 Å начинается сплошное поглощение, имеющее максимумы при 4210,3580 и 2940 Å. При поглощении молекула OF_2 медленно диссоциирует, образуя в первичной реакции F и OF. Слабо растворима в воде, подвергаясь гидролизу. Жидкая OF_2 неограниченно растворима в жидких F_2 , O_2 и O_3 .

По химич. свойствам OF_2 — сильный окислитель, несколько уступающий фтору по реакционной способности. Реагируя с твердыми веществами, образует фториды, а при взаимодействии с водными р-рами — фториды и окислы. Фторирует металлы при слабом нагревании. С водой, водородом, галогенами реагирует со взрывом при инициировании искрой или нагреванием. С Xe образует при действии разряда XeF_4 . Наличие диссоциации по у-рию $\text{OF}_2 = \text{OF} + \text{F}$ проявляется в реакциях присоединения. Напр., с SO_3 монооксид дает FSO_3OF , с олефинами — α -фторкетоны, образующиеся, вероятно, в результате перегруппировки продукта присоединения OF_2 к олефину. Получается OF_2 фторированием водного р-ра едкого натра или кали: $2\text{F}_2 + 2\text{NaOH} = \text{OF}_2 + 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$, а также электролизом водного раствора HF. Представляет интерес как окислитель жидких ракетных топлив.

Лит.: Streng A. G., Chem. Revs, 1963, 63, № 6, 607. А. В. Панкратов.

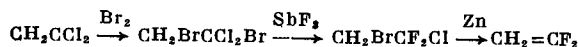
ФТОРИДЫ МЕТАЛЛОВ — соединения фтора с металлами. См. при описании соответствующих металлов, напр. Калия фторид, Натрия фторид, Молибдена галогениды, Урана галогениды и др.

ФТОРИСТЫЙ ВИНИЛ (монофторэтилен) $\text{CH}_2=\text{CHF}$, мол. в. 46,044 — газ без цвета и запаха, т. кип. —72°. Ф. в. получают присоединением HF к ацетилену над Al_2O_3 , AlF_3 или катализаторами, содержащими соли Hg^{2+} . Образующийся одновременно фтористый этилиден может быть дегидрофторирован до Ф. в.:

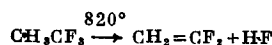
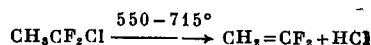


По химич. свойствам Ф. в. подобен винилхлориду. Полимеры и сополимеры Ф. в. находят применение как пленкообразующие материалы. Б. Л. Дяткин.

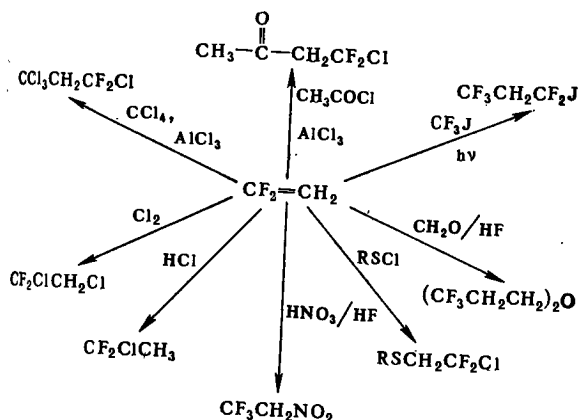
ФТОРИСТЫЙ ВИНИЛИДЕН (1,1-дифторэтилен) $\text{CF}_2=\text{CH}_2$, мол. в. 64,036 — газ без цвета и запаха, т. кип. —84°. Растворим в спирте и CHCl_3 , нерастворим в воде. В лаборатории Ф. в. может быть получен из винилиденхлорида:



В пром-сти его получают термич. дегидрохлорированием 1,1-дифтор-1-хлорэтана или дегидрофторированием 1,1,1-трифторэтана:



Подобно нефторированным олефинам, Ф. в. легко реагирует с электрофильными реагентами:



Ф. в. применяют при сополимеризации с олефинами и фторолефинами для получения фторкаучуков.

Б. Л. Дяткин.

ФТОРИСТЫЙ ВОДОРОД HF — соединение фтора с водородом. Т. кип. $+19,43^\circ$, т. пл. $-83,37^\circ$. Выше $19,43^\circ$ — бесцветный газ с резким запахом, раздражающим дыхательные пути, ниже этой темп-ры — бесцветная легкоподвижная жидкость. Плотн. жидкого $0,98 \text{ г/см}^3$ (12°); зависимость плотности от темп-ры: $d = 1,002 - 2,2625 \cdot 10^{-3} t + 3,125 \cdot 10^{-6} t^2$, $t_{\text{крит.}} 230,2^\circ$, $P_{\text{крит.}} 94,5 \text{ атм}$; ур-ние давления пара (мм рт. ст.): $\log P = 7,3739 - 1316,79/T$ (в интервале $240 - 290^\circ \text{ K}$); теплота плавления $0,94 \text{ ккал/моль}$, теплота испарения $\sim 7,8 \text{ ккал/моль}$ ($19,54^\circ$); стандартная теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -64,43 \text{ ккал/моль}$ (газ), $\Delta H_{298}^\circ = -78,66 \text{ ккал/моль}$ (жидк.); уд. теплоемкость жидкого $0,58 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ (0°); вязкость $0,53 \text{ сантипуаз}$ (0°); поверхностное натяжение $10,1 \text{ дин/см}$ (0°); дипольный момент $1,91 \text{ D}$ (60°); диэлектрич. проницаемость $174,8$ (-73°), $134,2$ (-42°), $83,6$ (0°); уд. электропроводность $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

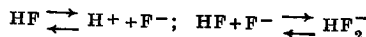
При экстраполяции, наблюдаемой в ряду $HJ - HCl$ зависимостей темп-р кипения и плавления от порядкового номера галогена, можно было ожидать, что для HF эти значения будут близки к -90 и -120° соответственно. Однако высокая полярность молекулы HF и образование прочных водородных связей обуславливает значительную ассоциацию HF , что приводит к сильному увеличению этих значений. Ниже приведены данные о зависимости среднего молекулярного веса и равновесного пара HF от темп-ры:

$t, ^\circ \text{C}$	-78	-55	-45	-34,6	-21,5	-12,4	0
$P, \text{ мм рт. ст.}$	4,23	22,0	4,04	71,46	138,5	209	364
M	74,19	79,84	82,34	85,47	83,42	77,31	73,72

Хотя вычисленные молекулярные веса отличаются от молекулярного веса, соответствующего простейшей ф-ле, не только за счет ассоциации, но и за счет отступлений HF от свойств идеальных газов, они убедительно характеризуют способность HF к образованию ассоциатов. В газообразном HF , согласно данным дифракции электронов, обнаружены зигзагообразные цепочки переменной длины. Межатомные расстояния $F \leftarrow H$ составляют $1,00 \pm 0,06 \text{ \AA}$ (расстояние между атомами в одной молекуле) и $1,55 \pm 0,06 \text{ \AA}$ (расстояние между атомами соседних звеньев цепи). Угол $F - F - F$ $140 \pm 5^\circ$. В твердом состоянии HF кристаллизуется в ромбич. системе, $a = 2,42 \text{ \AA}$; $b = 4,32 \text{ \AA}$ и $c = 5,41 \text{ \AA}$. Вдоль оси b расположены зигзагообразные бесконечные цепи.

Водные растворы. HF смешивается с водой во всех отношениях с выделением значительного количества тепла (теплота растворения 20 г HF в 400 молях воды составляет $11,56 \text{ ккал}$). Водные р-ры HF носят

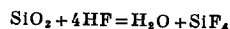
название плавиковой кислоты. Вначале плотности этих растворов (d_4^{20}) прямолинейно возрастают с концентрацией: $1,047$ ($12,1\%$); $1,110$ ($28,45\%$) и т. д., но при $\sim 77\%$ -ном содержании HF наблюдается максимум ($d_4^{20} 1,262$), и при дальнейшем увеличении концентрации HF значение плотности снижается до $d_4^{20} 1,082$ ($95,2\%$). В диаграмме плавкости системы $HF - H_2O$ наблюдается существование гидратов $H_2O \cdot HF$, $H_2O \cdot 2HF$ и $H_2O \cdot nHF$, т. пл. соответственно $237,7^\circ \text{ K}$, $197,9^\circ \text{ K}$ (инконгруэнтно) и $172,8^\circ \text{ K}$. Подобно другим галогеноводородам, HF образует с водой азеотропную смесь, содержащую $38,26 \text{ вес. \% HF}$, с максимумом т. кип. 112° ($750,2 \text{ мм рт. ст.}$), $d_4^{20} 1,138$. Измерение парциальных давлений паров р-ров, содержащих от 10 до 70% HF , показывает, что перегонкой высококонцентрированной плавиковой к-ты может быть получен почти безводный HF . Так, 70% -ный водный р-р HF имеет т. кип. $65,5^\circ$, причем парциальные давления паров HF и H_2O равны соответственно 752 и 8 мм рт. ст. В отличие от других галогеноводородов, водные р-ры HF являются слабыми электролитами. Вычисленные из электропроводности величины констант диссоциации резко уменьшаются от значения $59,7 \cdot 10^{-4}$ при разбавлении $0,5 \text{ л/моль HF}$ до $3,53 \cdot 10^{-4}$ при разбавлении $1 \cdot 10^4 \text{ л/моль HF}$, что объясняется наличием равновесий:



Исходя из этого, рассчитаны первая и вторая константы диссоциации водного р-ра HF (при 15°):

$$K_1 = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = 7,93 \cdot 10^{-4} \text{ и } K_2 = \frac{[HF_2^-]}{[HF][F^-]} = 3,94$$

Химические свойства HF определяются в основном двумя факторами: ярко выраженной кислотностью безводного HF (для 100% -ного HF функция кислотности Гаммета $H^0 = -10,2$) и способностью к образованию комплексных соединений. Вследствие специфич. способности к комплексообразованию HF реагирует не только с основными, но и многими кислотными окислами, кислородными кислотами и их солями. Во многих случаях способность HF реагировать с тем или иным в-вом ограничивается образованием плотной пленки нерастворимого фторида. Так, Mg , Al , Zn , Cd , Fe и многие другие металлы не вытесняют водорода из безводной HF из-за образования пленки нерастворимого в HF фторида металла. Характерной особенностью HF является способность интенсивно реагировать со многими силикатными материалами, в частности со стеклом. В то же время безводный HF с кварцем реагирует крайне медленно:



Галогениды щелочных и щелочноземельных металлов с HF легко образуют галогеноводород и соответствующий фторид металла. Фториды щелочных металлов хорошо растворимы в HF и в воде. Из р-ров фторидов щелочных металлов в водном или безводном HF кристаллизацией могут быть получены полигидрофториды ($NaF \cdot HF$, $NaF \cdot 3HF$ и т. п.). Ангидриды и галогенангидриды многих неорганич. к-т бурно реагируют с HF с образованием фторкислот или их фторангидридов: $SO_3 + HF = HSO_3F$ (фторсульфоновая к-та); $PCl_5 + 6HF = HPF_6 + 5HCl$; $SbCl_5 + 3HF = SbF_3 + 3HCl$; $UO_2 + 4HF = UF_4 + 2H_2O$. HF легко присоединяется по кратной связи органич. соединений, а в ряде случаев вызывает их полимеризацию. При действии HF на полигалогеналканы происходит замещение Cl на F ; как правило, эта реакция требует наличия катализа-

цинка, кальция), которые поглощают выделяющиеся при вулканизации галогеноводороды и другие летучие. Наполнителями для резиновых смесей из Ф. служат углеродная сажа и «сажа белая», сернокислый барий, силикат и фторид кальция.

Ф. этой группы можно перерабатывать на обычном оборудовании резиновых заводов. Однако, ввиду высокой жесткости Ф. и плохих технологич. свойств резиновых смесей на их основе, следует применять более мощные вальцы и шприц-машины, чем для переработки других каучуков. Вулканизация смесей из Ф. проводится сначала в вулканизационных прессах (120—160°, 30—60 мин.), а затем в термостате (150—175°, 16—24 час.). Рабочие поверхности форм хромируют или изготавливают из коррозионностойких материалов.

Ненаполненные резины из сополимеров фторолефинов имеют предел прочности при растяжении 60—120 кг/см², относительное удлинение при разрыве 300—550%. Свойства наполненных вулканизатов приведены ниже (широкие пределы изменения свойств свидетельствуют об их значительной зависимости от способа вулканизации, а также типа наполнителя и полимера):

Предел прочности при растяжении, кг/см ²	
при 25°	160—270
при 150°	30—35
Сопротивление раздиру, кг/см	30—70
Относительное удлинение при разрыве, %	250—500
Остаточное удлинение, %	5—15
Твердость по Шору	60—90
Эластичность, %	8—12

Наилучшие механич. свойства имеют резины из Кель-ф.

По сопротивлению истиранию резины из сополимеров фторолефинов уступают лишь резинам на основе уретановых каучуков, а по сопротивлению тепловому старению превосходят резины из известных органич. и силоксановых каучуков. Резины из Кель-ф стойки в атмосфере воздуха в течение длительного времени при 200° и кратковременно при 250°, тогда как резины из Вайтона длительно стойки при 250° и кратковременно при 300°. Темп-ный предел работоспособности резин из Вайтона 316°, Кель-ф 250°, бутадиен-нитрильного каучука 177° и натурального каучука 132°. Резины из Ф. характеризуются исключительной озоно-, погодо- и светостойкостью. Стойкость резин из сополимеров фторолефинов (особенно на основе Вайтона) к действию конц. минеральных к-т (серной, соляной, азотной), щелочей, перекиси водорода, масел, топлив, растворителей, гидравлич. жидкостей значительно выше, чем резин из всех известных каучуков. По огнестойкости и способности к затуханию резины из Ф. не имеют себе равных среди резин из других каучуков.

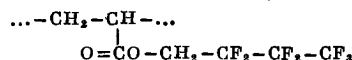
Резины из Ф., особенно на основе Кель-ф, не стойки к действию кетонов, сложных эфиров, фреонов. Газопроницаемость резин из Ф. меньше, чем резин из других типов каучуков, и приближается к резинам из бутилкаучука. Резины из Ф. характеризуются следующими диэлектрич. свойствами: уд. электрич. сопротивление 10¹³—10¹⁴ ом·см, диэлектрич. проницаемость 6,27—6,52 при 60 гц. Резины на основе Кель-ф. малостойки к действию излучения большой энергии; Вайтон более стоек, чем Кель-ф.

Наиболее существенный недостаток резин из сополимеров фторолефинов — низкая морозостойкость (сохраняют эластич. свойства не ниже — 22°; темп-ра хрупкости от — 43 до — 51°).

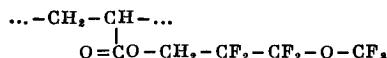
Сополимеры фторолефинов получают эмульсионной сополимеризацией соответствующих мономеров с последующей коагуляцией полученного латекса.

Прочие Ф. Представителем полиперфторалкилатных каучуков является

поли-ФВА (52% фтора), получающийся при полимеризации 1,1-дигидроперфторбутилакрилата:

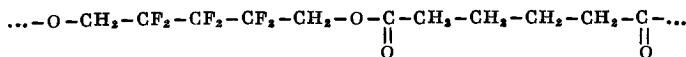


Поли-ФВА во многом аналогичен Кель-ф, однако уступает ему по термостойкости на воздухе (стойк до 175°). Резины из поли-ФВА характеризуются особенно высокой стойкостью к маслам и горячим синтетич. смазкам на основе сложных эфиров. Набухание резины из поли-ФВА при 177° после 1000 час. в ди-2-этилгексиладипате — 3%, в полигликолях — 13%, в эфирах кремневой к-ты за 750 час. — 15%. Резины из поли-ФВА не стойки к щелочам. Введение простой эфирной связи в молекулу поли-ФВА приводит к получению поли-3-перфторметокси-1-1-дигидроперфторпропилакрилата:



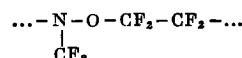
Этот полимер (2F-4) имеет повышенную морозостойкость по сравнению с поли-ФВА.

Известен фторполиэфир, получающийся на основе гексафторпентадиола-1,5 и хлорангидрида адипиновой к-ты:



Этот полимер имеет высокую морозостойкость. По стойкости к радиации фторполиэфиры превосходят все Ф.

В целях получения материалов, стойких выше 400°, синтезированы Ф. с гетероатомами в цепи, напр. нитрозофторуглеродный каучук (сополимер трифторнитрозометана и тетрафторэтилена):



Ф. находят применение для изготовления емкостей для хранения горючего, уплотнителей, колец, диафрагм, клапанов и других изделий, работающих при высоких темп-рах в контакте с агрессивными жидкостями.

Лит.: Новые каучуки. Сб. переводов статей..., под ред. В. Ф. Евстратова и Ф. Р. Яшуновской, М., 1958; Борисов С. Н., Каучук и резина, 1961, № 7, 8; 1961, № 8, 16; Новиков А. С. [и др.], там же, 1962, № 2, 4. А. К. Никитин.

ФТОРОМЕТРИЯ — совокупность аналитич. методов определения ионов F⁻, а также Al³⁺, Fe³⁺, Si⁴⁺, Zr⁴⁺, Ti⁴⁺, Th⁴⁺, U⁴⁺ и др. элементов с использованием фторидов или фторидных комплексов. При количественном определении анализируемое вещество предварительно разлагают нагреванием с серной хлорной или фосфорной к-той с последующей отгонкой H₂F₂ или H₂SiF₆ (при добавлении кремневой к-ты). Некоторые твердые материалы разлагают к-тами только после сплавления. Для выделения фтора из фторидов алюминия, церия (III), тория, циркония, урана (IV) и (VI), кальция и др. вещество разлагают пиролизом (при высокой темп-ре). Ионы F⁻ могут быть отделены от других ионов также хроматографически. В р-рах ионы F⁻ определяют гравиметрически, осаждавая их в виде CaF₂ или хлорофторида свинца PbClF. Последнее соединение можно использовать для титриметрич. определения фтора, растворив осадок и оттитровав argentометрически ионы Cl⁻. Малорастворимые комплексные фториды образуют алюминий (типа H₃AlF₆), железо (III), хром (III) и др. Эти соединения используют для отделения указанных элементов, а также их гравиметрич. и титриметрич.

определения, напр. в сплавах и сталях. Ряд методов определения фтора и нек-рых элементов основан на образовании малодиссоциированных фторидов, напр. тория или циркония (ThF_4 , ZrF_4). В качестве индикатора применяют ализарин, к-рый образует с торием и цирконием соединения, окрашенные в красно-фиолетовый цвет. Титрование фторида проводят в слабощелочной среде рабочим р-ром нитрата тория или циркония. Титр р-ров солей тория или циркония устанавливают по р-ру фторида калия, концентрация к-рого известна. Метод м. б. использован для определения малых количеств фтора в природной воде и в др. объектах, а также для определения указанных элементов. На образовании устойчивых фторидов основан ряд фотометрич. методов определения фтора и др. элементов. Действием соответствующего органич. реагента получают окрашенное соединение иона металла, к-рый образует с ионами F^- прочный бесцветный комплекс. При добавлении фторида первоначальная окраска ослабевает. Определяют F^- , напр., по обесцвечиванию комплекса железа (III) с сульфосалициловой к-той или по ослаблению окраски соединения циркония с эриохромцианином R. Определение ряда элементов основано на кислотно-основных реакциях фторидов. Нек-рые щелочные и щелочноземельные элементы, а также кремневу кислоту можно определять титрованием щелочью соответствующих кремнефторидов.

Лит.: Бабко А. К., Пятницкий И. В., Количественный анализ, 2 изд., М., 1962; Шарло Г., Методы аналитической химии, пер. с франц., М.—Л., 1965. И. П. Ефимов.

ФТОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. Некоторые Ф. с. были получены еще в 1-й половине прошлого века, однако до 40-х гг. текущего столетия их свойства оставались мало изученными и они не находили практич. применения. Со 2-й половины 20 в. химия Ф. с. начала стремительно развиваться и к настоящему времени выросла в большую область органич. химии. Стимулом ее развития явились потребности молодой атомной пром-сти в материалах, стойких к фторирующему действию UF_6 , т. к. для него впервые было достигнуто диффузионное разделение изотопов урана. Для разделительных диффузионных устройств требовались уплотняющие материалы и смазки, стойкие к действию UF_6 . Высококипящие сполна фторированные жидкие и твердые углеводороды, к-рые получались каталитич. фторированием обычных нефтяных смазочных масел и полимеризацией фторолефинов, удовлетворили эту потребность. Так были получены смазочные масла и материалы, превосходящие благородные металлы по устойчивости к агрессивным средам. Этого типа вещества стали широко применяться в современной технике с ее высокоскоростными двигателями и необычными условиями их эксплуатации. С получением фторированных углеводородов (в особенности сполна фторированных) открылись широкие возможности для создания подобного рода материалов. К их числу относятся негорючие термостойкие и не окисляющиеся смазочные масла, тысячами часов работающие в чрезвычайно жестких условиях, подобного же рода гидравлич. жидкости, пластич. массы (тефлон, фторотен), термостойкие каучуки (фторкаучук), покрытия, пламягасящие вещества, материалы для электронного оборудования, нетоксичные хладонотенители (фреоны) с отличными термодинамич. свойствами — пропелленты, и др.

На основе Ф. с. изготавливаются многие новые материалы, напр. для медицины — искусственные сосуды, клапаны для сердца и др.

Кроме того, Ф. с. оказались ценным объектом изучения фундаментальных вопросов теории: природы водородной связи, сил Ван-дер-Ваальса, механизма перегруппировок и др. К настоящему времени известны Ф. с. всех классов органич. соединений.

Номенклатура Ф. с. Положение атома фтора во Ф. с. обозначается, как обычно, цифрой или буквой греч. алфавита, напр. $\text{C}_1\text{H}_2\text{F}-\text{CNH}-\text{CN}_2$ называют 1, 2-дифторпропаном. Однако обозначение полифторзамещенных по этому принципу встречает трудности и приводит к очень громоздким названиям. Так, $\text{CF}_3-\text{CFH}-\text{CFH}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H}$ по общепринятым правилам следует назвать 1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-тетрафторгептаном. Более удобно исходить из обозначения сполна галогенированных соединений с помощью приставки пер (напр., $\text{CCl}_4-\text{CO}-\text{CCl}_4$ — перхлорацетон). В соответствии с этим полностью фторированные углеводороды называют перфторуглеводородами, напр. $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_4-\text{CF}_3$ называют перфторгептаном. Частично фторированные соединения рассматривают как производные перфторуглеводородов, что позволяет упростить названия; так, $\text{CF}_3\text{CFH}(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3\text{H}$ называется 1,6-дигидроперфторгептаном. Перфторуглеводороды часто более кратко обозначают фторуглеводородами. Очень часто «перфтор» заменяют греч. буквой φ; так, перфторэтан обозначается φ-этаном. Однако такая номенклатура не всегда однозначна и не всегда дает возможность выразить, относится ли приставка «пер» ко всему названию или только к части его, напр. двум различным соединениям с ф-лой $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{F}_6$ и $\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_2\text{F}_6$ может быть дано одно и то же название — перфторэтилбензол. Полностью фторированные углеводороды — CF_4 , C_2F_6 и др., часто называют метфран, этфран и т. д. Названия этого типа строят путем включения в наименование углеводорода частицы «фтор»:

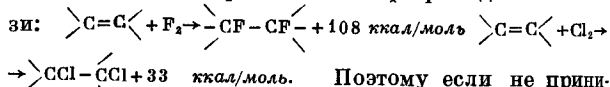
мет	фтор	ан
эт	фтор	ан
проп	фтор	илен
	фтор	иллен

Согласно этой номенклатуре, указанным выше производным бензола следует присвоить названия: для $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{F}_6$ — з-фторилбензол, а для $\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_2\text{F}_6$ — з-фторилбензфторол. В литературе встречаются все способы наименования и выбор из них определяется однозначностью и простотой наименования конкретных веществ.

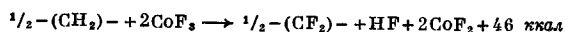
Способы получения Ф. с.

Прямое фторирование было освоено только после создания специальной аппаратуры и разработки особых приемов. Фторирование является чрезвычайно экзотермической радикальной реакцией.

Тепловой эффект фторирования $\text{>CH}+\text{F}_2\rightarrow\text{>CF}+\text{HF}+104 \text{ ккал/моль}$ во много раз превышает эффект хлорирования (23 ккал/моль) и больше теплового эффекта разрыва простых C—C-связей (80—85 ккал/моль). То же касается и присоединения фтора к двойной связи:



Поэтому если не принимать специальных мер, то вследствие большей прочности C—F-связи (104—114 ккал/моль) по сравнению с C—C-связями, происходит деструкция фторируемых соединений. Фторирование регулируют путем сильного отвода тепла и разбавления смеси фторируемого вещества и свободного фтора азотом. Для отвода тепла в реакционное пространство (трубка) вводится медная сетка. Очень эффективны медные стружки, покрытые Ag, Co, Ni и др., что объясняется образованием на поверхности сетки (стружек) высших фторидов металлов, к-рые являются фторирующими агентами, а роль фтора при этом, по-видимому, сводится к регенерации этих высших фторидов. Процесс получил промышленное применение. Удачным вариантом его является металлофторидный процесс с помощью фторидов Co. Пары фторируемого вещества, сильно разбавленные азотом, пропускают через трубку с CoF_3 :

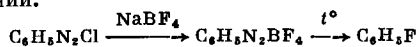


CoF_3 действием фтора при 250° превращают опять в CoF_3 и процесс возобновляют. Вместо CoF_3 можно применять AgF_2 и MnF_4 . Выходы перфторуглеводородов достигают 80—85%. Важным методом прямого фторирования является электрохимич. фторирование. Электролитом служит раствор фторируемого вещества в безводном фтористом водороде. В случае неэлектропроводных соединений обычно добавляют фтористый

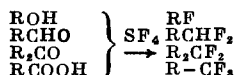
калий. Оптимальная плотность тока $0,02 \text{ а/см}^2$. Аноды изготавливают из чистого никеля, катод — из железа или меди. Этим методом получены с хорошими выходами простые ф-эфиры, ф-карбоновые кислоты, -амин-, -окис- и др.

Обмен атомов хлора на фтор является важным препаративным методом введения фтора (см. *Свартса реакция*). Обмен может быть произведен безводным фтористым водородом или фторидами (NH_4F , KF , SbF_3 , SbF_3Cl_2 , AgF_2 , HgF_2 и др.). Легкость обмена зависит от строения исходного хлорида. Так, хлорангидриды к-т часто легко могут быть превращены во фторангидриды растворением в безводном HF и удалением нерастворимого в нем, образующегося в результате обмена HCl. Таким же образом обмениваются тригалогенометильные производные, если атомы галогена в них активированы сопряжением. Атомы хлора в этиленхлориде, хлоруксусной к-те и ее производных легко обмениваются на фтор при реакции в полярных растворителях (этиленгликоль и т. п.). В моногалогенуглеводородах атомы хлора или брома замещаются лишь действием AgF_2 или HgF_2 при повышенных температурах (150°). Легче замещаются атомы хлора на фтор в полихлорсоединениях и особенно легко в соединениях с трихлорметильной группой. В зависимости от условий с помощью SbF_3 легко обменивается один, два и все три атома хлора в трихлорметильных соединениях на фтор. Метод имеет промышленное значение. В этих случаях для обмена часто применяют р-р фторидов сурьмы (SbF_3 или SbF_3Cl_2) в безводном HF. Так из хлороформа в пром-сти получают дифторхлорметан — сырье для получения *тетрафторэтилена*. Из CCl_4 получают дифтордихлорметан — один из важнейших фреонов, из C_2Cl_6 получают трифтортрихлорэтан — исходные вещества для получения *трифторхлорэтилена*. Сравнительно легко на фтор обмениваются атомы хлора в гексахлорбензоле действием фтористого калия при $450\text{--}530^\circ$. C_6F_6 и $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ при этом получают с хорошими выходами. Аналогично реагируют и другие полихлорароматич. и полихлоргетероциклич. соединения.

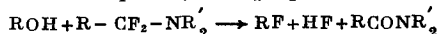
Диазометод получения фторароматических соединений (см. *Шимана реакция*) основан на образовании борфторида диазония, к-рый выделяют и в твердом виде разлагают при нагревании:



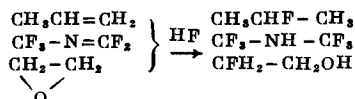
Заменой кислородсодержащих группировок различных органич. соединений на фтор с помощью SF_4 могут быть получены разнообразные Ф. с.:



Обмен спиртового гидроксида на фтор достигается действием на спирты α , α -дифторамина:

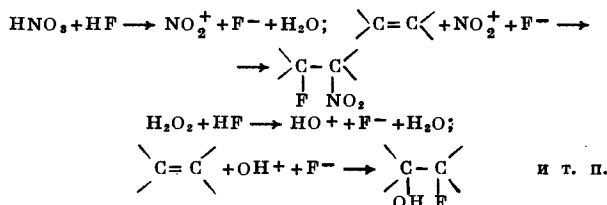


Присоединение безводного фтористого водорода к олефинам, галогенолефинам, окисям, изоцианатам, карбидаминфторидам, циклопарафинам и др. получают разнообразные Ф. с.:



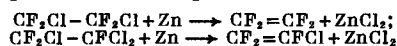
Сопряженное присоединение фтора и других атомов или групп. Так, с соединениями, содержащими кратные связи, в из-

бытке безводного HF легко происходит сопряженное фторгалогенирование, фторнитрование, оксифторирование, фтороксиметилирование, фтораминаметилирование и др.:

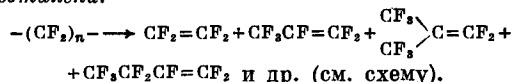


Выше рассмотрены методы получения Ф. с. с созданием связей C—F. Вместе с тем часто удобно получать нек-рые классы Ф. с. из других Ф. с. без создания при этом связей C—F.

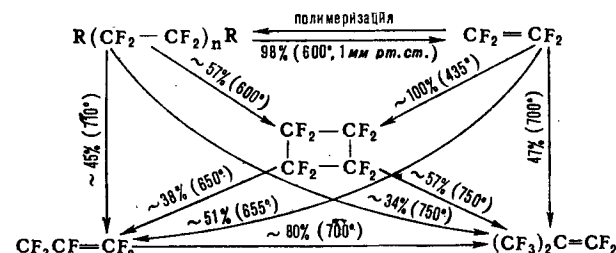
Для получения фторолефинов общим методом является дегалогенирование вицинальных дигалогенполифторалканов металлами (Zn, Mg) в воде, спирте, уксусном ангидриде, тетрагидрофуране и др. Так, дехлорированием симметричных тетрафтордихлорэтана и трифтортрихлорэтана получают тетрафторэтилен и трифторхлорэтилен; последний этим методом производится в пром-сти:



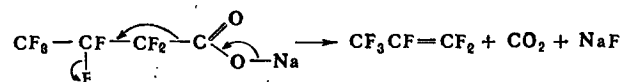
Перфторпропилен, перфторизобутилен образуются, наряду с тетрафторэтиленом, перфторбутиленом, перфторциклобутаном и др., при пиролизе *политетрафторэтилена*:



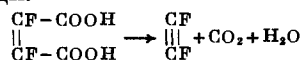
Процесс может быть направлен преимущественно на получение ф-пропилена или ф-изобутилена. Для получения $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$, являющегося важным мономером для произ-ва *фторкаучуков*, этот способ является пока единственным техническим методом.



Другим общим методом получения фторолефинов является пиролиз солей ф-карбоновых кислот:



Для получения фторацетиленов имеются пока только частные методы:



Физические свойства. Низшие фторуглероды $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ при обычных условиях — газы, начиная с C_6 — жидкости, высшие — твердые воскообразные соединения. Только первые четыре представителя этого ряда кипят несколько выше нефторированных углеводородов с тем же числом атомов углерода, для всех остальных наблюдается обратное явление.

В табл. 1 сопоставлены темп-ры кипения представителей рядов C_nF_{2n+2} и C_nH_{2n+2}

Таблица 1

n	Т. кип., °C		$\Delta^\circ C$
	C_nH_{2n+2}	C_nF_{2n+2}	
1	-161,5	-128	-33,5
2	-88,6	-79	-9,6
3	-42,1	-39	-3,1
4	-0,5	+1	+0,5
5	36,07	30	+6
6	68,7	58	+10,7
7	98,4	82	+16,4
9	150,8	125	25,8
10	286,8	238—240	~+48

По мере увеличения молекулярного веса в рядах C_nH_{2n+2} и C_nF_{2n+2} разность темп-р кипения ($\Delta^\circ C$) гомологов с одинаковым числом атомов С заметно возрастает, что представляет собою удивительное явление, свидетельствующее о слабом взаимодействии межмолекулярных сил у фторуглеродов. Перфторциклопарафины C_nF_{2n} кипят также ниже соответствующих углеводородов (табл. 2).

Таблица 2

Название	Т. кип., °C	Название	Т. кип., °C
Перфторциклобутан . .	-5	Циклобутан . . .	12,9
Перфторциклопентан . .	+23	Циклопентан . . .	50,5
Перфторциклогексан . .	50	Циклогексан . . .	80,7
Перфторметилциклогексан	74	Метилциклогексан	101

При замещении одного атома водорода в молекуле углеводорода на F темп-ра кипения повышается, но меньше, чем при замене его на хлор. Геминальные дифториды кипят ниже вицинальных. Соединения с трифторметильной группой кипят ниже любых дифторидов. Полная замена атомов водорода на фтор у любых производных углеводородов ведет к чрезвычайно сильному снижению темп-р кипения (на 100° и более, см. табл. 3).

Таблица 3

Формула	Т. кип., °C	Формула	Т. кип., °C	$\Delta^\circ C$
CH_3CN	+78	CF_3CN	-64	141
CH_3NO_2	+102	CF_3NO_2	-31	133
$NC(CH_3)_2CN$	+265	$NC(CH_3)_2CN$	+63	202
$CH_3CH_2NH_2$	+19	$CF_3CF_2NF_2$	-34,3	53,3

Аналогичные закономерности наблюдаются и в других рядах углеводородов. Даже при частичном замещении атомов водорода на фтор в бензоле повышения т-р кипения почти не происходит. Так, т. кип. C_6H_6 84,8°, а C_6H_5F 81,5°, что свидетельствует о практическом отсутствии водородных связей у этого типа соединений. Перфторолефины кипят несколько вы-

Таблица 4

Формула	Т. кип., °C	Формула	Т. кип., °C
$CF_2=CF_2$	-76	$CF_2-CF=CF_2$	-29
$CH_2=CHF$	-72	$CF_2-CH=CH_2$	-28,3
$CH_2=CF_2$	-82	$CF_2-CH=CHF$	-16
$CFH=CF_2$	-51	$CF_2H-CF=CHF$	+15°
$CF_2=CFCl$	-26,8	$CF_2-CH=CF_2$	-21
$CFCl=CFCl$	-22	$CF_2-CF_2=CF=CF_2$	+1
$CF_2=CCl_2$	+18	$CF_2-CF_2=CF-CF_2$	0
$CCl_2=CFCl$	71	$(CF_3)_2C=CF_2$	+7
$CF_2=CFBr$	2	$CF_2(CF_3)_2CF=CF_2$	30
$CF_2=CFJ$	76		

ше своих водородных аналогов. В таблице 4 приводятся темп-ры кипения важнейших фторолефинов, многие из к-рых являются технически важными мономерами.

Атомная рефракция фтора во Ф. с. непостоянна и сильно колеблется в зависимости от степени замещения атомов водорода на фтор (табл. 5, где X одинаковые или различные атомы галогенов).

Таблица 5. Атомные рефракции галогенов

Галогены (X)	Тип галогеналкильной группы			
	CX_4	$-CX_3$	$>CX_2$	$\geq CX$
Пергалогениды углеводорода				
F	1,29	1,23	1,155	1,046
Cl	5,93	5,82	5,67	5,46
Br	8,73	8,47	8,14	7,68
J	14,07	13,66	13,15	12,43

Атомная рефракция фтора непостоянна и в неполно фторированных углеводородах. Так, она составляет для групп: $-CF$ 0,906; $>CF_2$ 0,988; $-CF$

1,055. Фторуглероды прекрасные диэлектрики; удельное сопротивление их достигает 10^{14} ом/см³; диэлектрич. проницаемость фторуглеродов значительно превышает такую для парафинов. Скорость распространения ультразвука во фторуглеродах необычайно низка — менее 800 м/сек. Прочность связи С-галоген возрастает от иода к фтору (ккал/моль):

C-J 45; C-Br 59; C-Cl 72; C-F 104—114

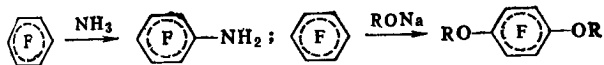
(прочность связи C—H 93 ккал/моль). Ковалентный радиус фтора близок к ковалентному радиусу углерода и гораздо меньше, чем у остальных галогенов. Ковалентные радиусы тетраэдрич. связей углерода в Å (по Полингу):

C-F 0,64; C-C 0,771; C-Cl 0,99; C-Br 1,11; C-J 1,28

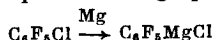
Химические свойства. Фторуглероды парафинового и алициклического рядов характеризуются резко выраженной химич. инертностью и высокой термич. устойчивостью. Для них известно небольшое число реакций, осуществляемых лишь при высокой темп-ре. Так, пиролиз C_2F_6 начинается ~1000°, перфторгептана ~800° и т. п. Фторуглероды этих рядов не реагируют при обычных условиях и при умеренном нагревании с конц. окисляющими кислотами, сильными окислителями, металлами, щелочами и др. Реакция их с металлическим Na и перекисью Na начинается при 400°. В этих условиях Zn, Al, Fe и Sn реагируют слабо, а Cu, Ag, Hg, Pb, P, As, Sb, W, Pt в реакцию не вступают. По отношению к Fe наиболее активны перфторциклогексан и его гомологи, к-рые около 450° образуют перфторароматич. углеводороды. ф-Углеводороды даже в присутствии катализаторов восстанавливаются трудно и при высокой темп-ре. Они не поддаются действию галогенов, кроме фтора, при высокой темп-ре. Политетрафторэтилен при 150° начинает реагировать со смесью F_2+N_2 (1:1), перфторэтан при 300°, а перфторгептан при зажигании искрой; конечным продуктом в этих случаях является CF_4 .

Перфторбензол и некоторые другие перфторароматические соединения, как это ни неожиданно, легко подвергаются действию нуклеофильных реагентов. Так, гексафторбензол легко реагирует с аммиаком, аминами, алколятами, меркаптидами, сульфидом Na и др., причем сначала один атом фтора замещается на нуклеофиль-

ную группу, а затем второй — в пара-положении к первому:

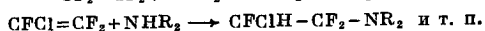
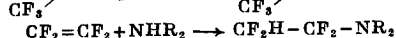
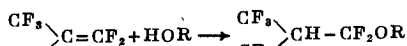
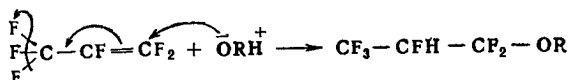


Пентафторхлорбензол (легкополучающийся из C_6Cl_6 и KF) образует нормальное Mg -органич. соединение:

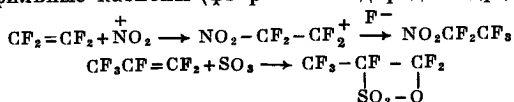


к-рое вступает в реакции, свойственные обычным комплексам Гриньяра, и широко используется в синтезе.

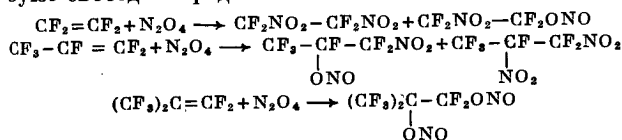
Перфторолефины, в отличие от олефинов, являющихся нуклеофильными соединениями, резко электрофильны. Они легко присоединяют разные нуклеофильные реагенты:



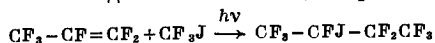
Электрофильные соединения реагируют с фторолефинами значительно труднее, нежели с их углеводородными аналогами. Однако простейшие фторолефины присоединяют галогены, смешанные галогены при освещении или нагревании сравнительно легко. Они также легко вовлекаются в реакции сопряженного присоединения в средах, генерирующих сильно электрофильные катионы (фтористом водород и др.):



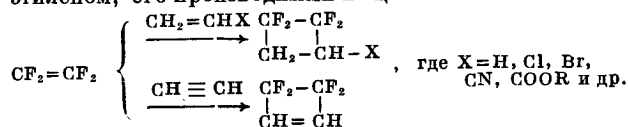
Т. обр., по отношению к сильно электрофильным реагентам, ф-олефины являются нуклеофилами. Они активно реагируют с веществами, к-рые легко образуют свободные радикалы:



При этом получают вицинальные перфторнитросоединения и нитронитриты. Ф-Олефины легко атакуются свободными радикалами, генерируемыми различными соединениями под влиянием инициаторов:



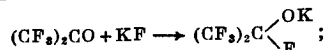
Очевидно радикальный характер носит также реакция ф-этилена с соединениями, содержащими кратные связи с образованием циклич. веществ. Так, тетрафторэтилен при нагревании под давлением до 200—250° легко циклодимеризуется и аналогично реагирует с этиленом, его производными и ацетиленом:



Тетрафторэтилен, трифторхлорэтилен легко образуют высокомолекулярные твердые полимеры (см. Политетрафторэтилен, Политрифторхлорэтилен). Перфторпропилен, не склонный к гомополимериза-

ции, легко дает продукты сополимеризации с фторолефинами ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFH}$, $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ и др.). Образуя в ряде случаев технически важные эластомеры, ф-изобутилен, так же как ф-бутен-2, не способен к полимеризации, ни к сополимеризации. Нестабилизованный тетрафторэтилен, в жидком состоянии хранимый в баллонах, — взрывоопасен.

Фторсодержащие спирты. Из всех галогенометанолов известен лишь монофторметанол — нестойкая жидкость с т. кип. +51°. Ди- и трифторметанолы неизвестны. Однако известны производные трифторметанола: трифторметилгипофторит CF_3OF — газ, с т. кип. -95° и алкооляты CF_3OK и CF_3OCs , легко получаемые присоединением KF или CsF к карбонилдифториду. Алкооляты других α-фторзамещенных спиртов образуются из ф-кетонных и фторангидридов ф-карбоновых кислот:



β, γ и др. фторзамещенные спирты — устойчивые, легко перегоняющиеся жидкости (табл. 6).

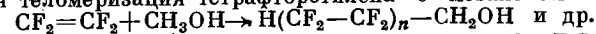
Таблица 6

Формула	Т. кип., °C	Формула	Т. кип., °C
$\text{CH}_3\text{F}-\text{CH}_2\text{OH}$. . .	103	$\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	100
$\text{CF}_2=\text{CH}_2\text{OH}$. . .	95,5	$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	82
$\text{CF}_3-\text{CH}_2\text{OH}$. . .	74	$\text{CF}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CF}_3$	58
$(\text{CF}_3)_2\text{C}-\text{OH}$. . .	45	$\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	85 ^a
$\text{C}_6\text{F}_5-\text{OH}$. . .	144	$\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	77,5 ^a
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$. .	95	$\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	68 ^a

^a Т. пл.

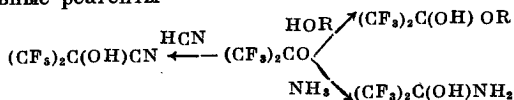
Кислотные свойства спиртов усиливаются по мере накопления атомов фтора. Так, кислотность $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$ такая же, как у карбоновых к-т. Фторированные спирты получают обычными методами, напр. восстановлением LiAlH_4 .

эфиров ф-карбоновых кислот $\text{Rf}-\text{COOR} \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{RfCH}_2\text{OH}$ и восстановлением фторированных альдегидов и кетонов. Важным способом их получения является теломеризация тетрафторэтилена с метанолом:



Фторкарбонильные соединения. По мере накопления фтора в молекулах альдегидов и кетонов электрофильность карбонильного атома углерода резко усиливается. Перфторальдегиды и перфторкетоны подобно хлоралу образуют стойкие геминальные диолы $\text{CF}_3-\text{CH}(\text{OH})_2$, $\text{CF}_3-\text{C}(\text{OH})_2-\text{CF}_3$ и полуацетали $(\text{CF}_3)_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$. Частично фторированные к-

тоны и альдегиды характеризуются высоким содержанием енольных форм, вследствие чего склонны к образованию внутрикомплексных соединений, что используется для разделения редких и рассеянных элементов. Так, с помощью теноилтрифторацетона выделяют и очищают Be, Co, Hf, Zr, As, а также радиоактивные изотопы, образующиеся в ядерном реакторе. Ф-Альдегиды и ф-кетоны легче, чем их водородные аналоги, присоединяют NH_3 , HCN , NH_2OH и др. нуклеофильные реагенты



Образующиеся α-оксисоединения, в отличие от нефторированных, легко перегоняются без дегидратации. Устойчив также продукт присоединения диазоуксус-

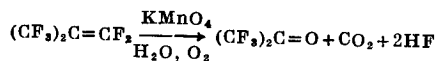
ного эфира к нитро-ф-ацетону; ф-ацетон легко реагирует с трифенилфосфиними, образуя имины ф-ацетона.

Особый интерес, как первый представитель геминальных диаминов, представляет устойчивый $(CF_3)_2C(NH_2)_2$, т. кип. 91–92°, легко получаемый из имина гексафторацетона и аммиака. ф-Ацетон легко конденсируется с фенолом, образуя «гексафтордиан» $(CF_3)_2C(C_6H_4OH-n)_2$. Продукты присоединения к ф-кетонам веществ с подвижной C–H-связью: $(CF_3)_2CO + CH_2(COOR)_2 \rightarrow (CF_3)_2C(OH)CH(COOR)_2$ также стойки и, как правило, не дегидратируются. ф-Альдегиды и ф-кетоны реагируют с магниорганич. соединениями в основном обычным образом с побочным образованием продуктов восстановления исходных карбонильных соединений. ф-Ацетон восстанавливается диалкилфосфитом в перфторпинакон (т. кип. 126°). Перфторальдегиды и перфторкетоны легко подвергаются галоформному распаду: $CF_3-CO-CF_3 + NaOH \rightarrow CF_3H + CF_3COONa$ темп-ры кипения важнейших ф-альдегидов и кетонов приведены в табл. 7.

Таблица 7

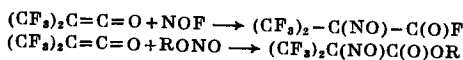
Формула	Т. кип., °C	Формула	Т. кип., °C
CH_2F-CHO	95	CH_2FCOCH_2F	101
CF_3-CHO	-18	CF_3FCOCH_2F	58
CF_3CH_2-CHO	56	CF_3COCF_2F	-28
CF_3CF_2-CHO	2	CF_3COCF_2F	0
CH_2FCOCH_3	73	CF_3COCF_2F	30
CH_2FCOCH_2F	46	$C_2F_5COCF_2F$	52
CF_3COCCH_3	22	$C_2F_5COCF_2F$	75

Лучшим способом получения перфторацетона является окисление ф-изобутилена перманганатом или O_2 :



Из перфторкетенов известен лишь ди-(трифторметил)-кетен, легко получающийся действием P_2O_5 на α -гидрогексафторизомасляную к-ту:

$(CF_3)_2CH-COOH \rightarrow (CF_3)_2C=O$ (т. кип. +6°). Химич. свойства его хорошо изучены. Наиболее интересным из них является присоединение алкилнитритов и NOF с образованием производных α -нитрозо-ф-карбоновой к-ты:



Фторсодержащие карбоновые кислоты. Формула муравьиной к-ты неизвестна; карбонилдифторид $FC(O)F$ (т. кип. -83°) легко получается из фосгена и ZnF_2 . Фтористый формил $FC(O)H$ образуется при нагревании смеси муравьиной к-ты, C_6H_5COCl и KF. Темп-ры кипения карбоновых к-т и нек-рых их производных приведены в табл. 8.

Таблица 8

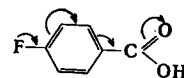
Формула	Т. кип., °C	Формула	Т. кип., °C
$FC(O)H$	-29	$CF_3(CF_2)_2COOH$	120
$CF_3C(=O)F$	-59	$CF_2=CFCOOH$	100
$CF_3COOOCF_3$	+42	$CF_2=C(CF_3)COOH$	105
CF_3CN	-64	$HOOC(CF_2)_2COOH$	118
CF_3CF_2CN	-35	$HOOC(CF_2)_3COOH$	115
$NC(CF_3)_2$	+65	$HOOC(CF_2)_4COOH$	88
CF_3HCOOH	167	$HOOC(CF_2)_5COOH$	134
CF_3HCOOH	134	$HOOC(CF_2)_6COOH$	160
CF_3COOH	72–73	$HOOC(CF_2)_7COOH$	191

Фторзамещенные кислоты сильнее незазамещенных карбоновых кислот и соответствующих хлорзамещенных (табл. 9).

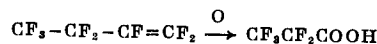
Таблица 9

Формула	$K \cdot 10^{-5}$	Формула	$K \cdot 10^{-5}$
CH_3COOH	1,8	$CF_3(CF_2)_2COOH$	68000
CF_3HCOOH	220	CF_3CH_2COOH	100
CH_2FCOOH	57000	$CF_3(CF_2)COOH$	7
CF_3COOH	59000	$CF_3(CF_2)_2COOH$	3,2

Однако *n*-фторбензойная к-та слабее хлорбензойной вследствие большой способности атома F к сопряжению:



CF_3COOH и другие ф-карбоновые к-ты легко получают в виде фторангидридов электрохимич. фторированием хлорангидридов кислот. Удобным способом их получения является окисление ф-олефинов:



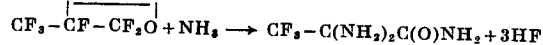
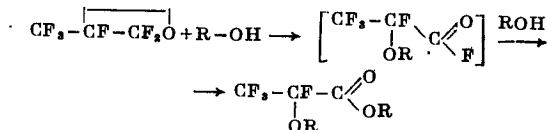
Специфическим свойством ф-кислот является образование ф-олефинов при пиролизе их солей. Трифторнадуксусная кислота — специфический и удобный окислитель. Трифторуксусная к-та и ее ангидрид применяют широко как промоторы этерификации. Фторированные простые эфиры и ф-окиси. Перфтораэфиры легко получают электрохимич. фторированием простых эфиров (табл. 10).

Таблица 10

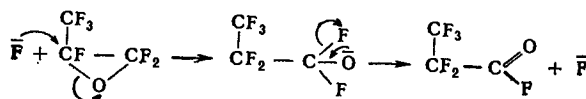
Формула	Т. кип., °C	Формула	Т. кип., °C
CF_3-O-CF_3	-42	OCF_2-CF_2	-70
CF_3-O-CH_3	+30	$CF_3-CF-CF_2O$	-42
$C_2F_5-O-C_2F_5$	1	$CF_2CF_2-CF_2O$	-38
$CF_2=CF-OCH_3$	12	$CF_2(CF_3)_2O$	+1
$CF_2=CF-OC_2H_5$	36	$CF_2(CF_2)_2O$	31

Перфторокиси с хорошими выходами образуются при окислении ф-олефинов в щелочной среде:

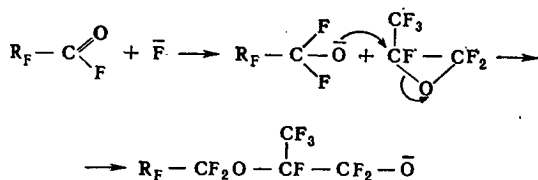
$CF_3-CF=CF_2 \rightarrow CF_3-CF-CF_2O$. Перфтораэфиры не образуют солей оксония из-за уменьшения электронной плотности на атоме O и вследствие этого не расщепляются HJ. ф-Окиси олефинов сравнительно легко расщепляются нуклеофильными реагентами:



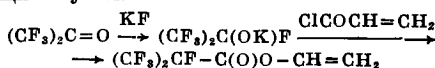
Под влиянием третичных аминов или фториона они легко изомеризуются:



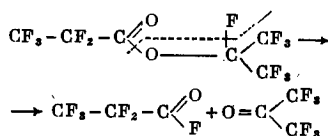
Фторангидриды к-т инициируют их полимеризацию в присутствии F^- :



Перфторалкиловые эфиры карбоновых кислот. Эти соединения недавно получены следующим путем:



Однако ф-алкиловые эфиры ф-карбоновых кислот нестойки и разлагаются:

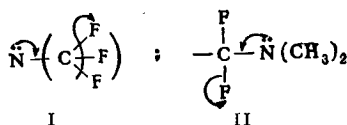


Фтораминь. Первичные фтораминь типа CF_3NH_2 неизвестны. Вторичные и третичные сравнительно хорошо изучены (табл. 11). Последние легко могут быть получены электрохимич. фторированием третичных аминов или присоединением HF к карбиламинфторидам.

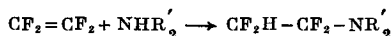
Таблица 11

Формула	Т. кип., °C	Формула	Т. кип., °C
$(CF_3)_3N$	-7	$(CF_3)_2NF$	-37
$(C_2F_5)_3N$	+70,3	$(CF_3)_2NH$	-6,7
$(C_2F_5)_2N$	129	$CF_3CH_2NH_2$	+37
$C_2F_5N(CF_3)_2$	22	$CF_3(CH_2)_3NH_2$	68
$CF_3 \begin{array}{l} \diagup \\ CF_2CF_2 \\ \diagdown \end{array} NF$	48	$CF_3 - N = CF_2$	-33
CF_3NF_2	-34	$C_2F_5 - N = CF_2$	-13,2
$CF_3CF_2NF_2$	-34,3	$C_2F_5 - N = CF_2$	+12,3
		$C_2F_5 - NH_2$	157

Третичные перфтораминь исключительно устойчивы к действию самых агрессивных сред; они лишены основных свойств вследствие сильного снижения электронной плотности на атоме азота (I):

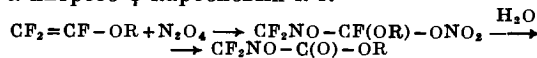


Атомы фтора в соединениях типа (II) очень подвижны и легко омыляются. Это обстоятельство используют для обмена гидрооксильной группы на фтор. Соединения типа $R - CF_2 - NR'_2$ легко получают при действии аминов на ф-олефины:

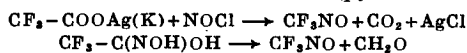


Фторнитрозосоединения типа $R_FN=O$ довольно устойчивы. В отличие от их водородных аналогов, они мономерны и поэтому окрашены в интенсивно-синий цвет. Темп-ры кипения даны в табл. 12. Ф-нитрозоалканы легко получают взаимодействием перфторидалканов с NO : $2R_FI + 2NO \rightarrow 2R_FNO + I_2$, а также присоединением NOF и $NOCl$ к фторолефинам: $(CF_3)_2C=CF_2 + NOF \rightarrow (CF_3)_3C-N=O$ или действием N_2O_4 на перфторвиниловые эфиры гладко получают эфи-

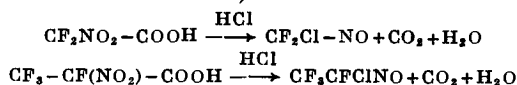
ры α -нитрозо-ф-карбоновых к-т:



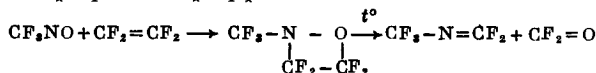
CF_3NO может быть получен также и другими методами:



CF_2ClNO и гомологи получают из соответствующих α -нитро-ф-карбоновых кислот:



Ф-Нитрозоалканы легко реагируют с первичными аминами, образуя азосоединения $CF_3NO + NH_2R \rightarrow CF_3 - N=N - R + H_2O$. При нагревании перфторнитрозоалканов с ф-олефинами образуются оксазетидины, к-рые при пиролизе образуют перфторкарбил-аминфториды и фторфосген:



При сополимеризации CF_3NO с $CF_2 = CF_2$ получается один из самых химически стойких эластомеров.

Таблица 12

Формула	Т. кип., °C	Формула	Т. кип., °C
CF_3NO	-84	CF_2ClNO	-35
C_2F_5NO	-42	CF_2BrNO	-12
C_2F_5NO	-12	$CF_2CFCINO$	-4,5

Фторнитропроизводные — перфторнитроалканы легко получают окислением ф-нитрозоалканов $CF_3NO \xrightarrow{[O]} CF_3NO_2$, присоединением $NOCl$, нитрилфторида и оксидов азота к ф-олефинам, обменом атомов хлора на фтор в нитрохлоралканах. Интересным способом их получения является сопряженное присоединение NO_2^+ и F^- к фторолефинам. Темп-ры кипения нек-рых фторнитроалканов приведены в табл. 13.

Таблица 13

Формула	Т. кип., °C	Формула	Т. кип., °C
CF_3NO_2	(-31,1)	$C_2F_5NO_2$	23
$C_2F_5NO_2$	(-1)	$NO_2CF_2CF_2NO_2$	57—58
CF_2ClNO_2	24	$NO_2CF(CF_3)CF_2NO_2$	76

Перфторнитроалканы — стабильные соединения, хорошо растворимые в органич. растворителях и не реагирующие со щелочами. Интересно отметить, что ф-нитроалканы типа CF_3CFHNO_2 менее кислотны, чем α , α -дигидро-ф-нитроалканы $CF_3CH_2NO_2$.

Фторазо-, фтордiazосоединения. Известны гексафторазометан $CF_3 - N=N - CF_3$ (газ, т. кип. -28°) и его ближайшие гомологи. Темп-ры кипения фторированных diaзосоединений приведены в табл. 14.

Таблица 14

Формула	Т. кип., °C	Формула	Т. кип., °C
CF_3CHN_2	+13°	$CF_2 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown N \end{array}$	-9
$CF_3 \begin{array}{c} \diagup CN_2 \\ \diagdown \end{array}$	14°	$CF_2 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown N \end{array} \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown N \end{array}$	-14
CF_3		$CF_3 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown N \end{array}$	

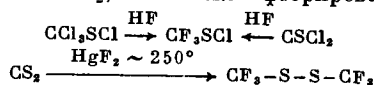
Перфторацилазиды и перфторизоцианаты. Перфторацилазиды получают действием NaN_3 на R_fCOCl и действием HNO_2 на гидразида. Это нестойкие вещества, к-рые обычно не выделяют из-за взрывоопасности. При разложении их в органич. растворителях (бензол, толуол и т. п.) они превращаются в перфторизоцианаты.

Таблица 15

Формула	Т. кип., °C	Формула	Т. кип., °C
$\text{CF}_3\text{—NCO}$. . .	—36	$\text{OCN—(CF}_3)_2\text{—NCO}$. . .	85
$\text{C}_2\text{F}_5\text{NCO}$. . .	—9	$\text{OCN(CF}_3)_2\text{NCO}$	106
CF_2CINCO . . .	—17	$\text{OCN(CF}_3)_3\text{NCO}$	105a

a При 220 мм.

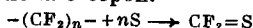
Серусодержащие Ф. с. Известны фтормеркаптаны, -сульфиды, -ди и -полисульфиды, сульфокислоты -сульфоны, -сульфоновые к-ты и их производные и др. Трифторметилмеркаптан CF_3SH устойчив. Соединения с CF_3 -группой получают обменом атомов хлора на фтор в CCl_3SCl , действием безводного HF на тиофосген S=CCl_2 , а также фторированием CS_2 :



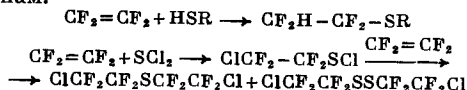
К удовлетворительным результатам приводит также действие CF_3J на элементарную серу.

Гомологи получают аналогично.

Дифтортиофосген S=CF_2 , к-рый приобрел значение для синтеза эластомеров, получают пиролизом смеси тетрафторэтилена с серой:



Фторированные тиозифры могут быть получены присоединением меркаптанов или хлоридов серы к фторолефинам:



Эти соединения могут быть переведены в сульфоны, сульфокислоты и др. Темп-ры кипения нек-рых серусодержащих Ф. с. даны в табл. 16.

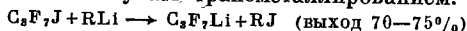
Таблица 16

Формула	Т. кип., °C	Формула	Т. кип., °C
CF_3SH	—36,7	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$	31,6
CF_3SCF_3	—22,2	S=CF_2	—57°
$\text{CF}_3\text{SCF}_2\text{CF}_3$	+23,7	$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{S}$	122
CF_3SSCF_3	34	$\text{CF}_3\text{SCF}_2\text{H}$	162
$\text{CF}_3\text{SSSCF}_3$	86,2	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCH}_3$	74
CF_3SCl	—0,7	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$	128
CF_3SF_5	—20		

Фторалкильные соединения металлов и неметаллов. Наибольшее значение имеют фторалкильные соединения Li, Mg, Hg, Si. Сравнительно хорошо изучены также Ф. с., содержащие элементы V группы: P, As, Sb. Металлоорганич. соединения хорошо получаются из перфторалкилгалогенидов.

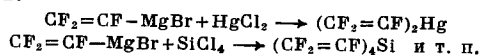
β-Моно, ди- и трифторалкилгалогениды, как правило, образуют металлоорганич. соединения с трудом. γ-Фторзамещенные алкилгалогениды реагируют с металлами сравнительно легко.

Соединения Li, находящие широкое применение, лучше всего получать трансметаллированием:

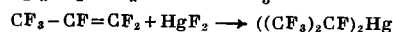


Соединения Mg легко получаются при действии Mg на перфторалкилиодиды в тетрагидрофуране (нередко и в эфире) (—40° до —80°). Так, $\text{C}_3\text{F}_7\text{J}$ легко с Mg в эфире образует $\text{C}_3\text{F}_7\text{MgJ}$ при —30° (выход 68—72%),

$\text{CF}_2=\text{CFBr(J)}$ в тетрагидрофуране дает $\text{CF}_2=\text{CFMgBr(J)}$ при —5° (выход 80—85%). Литиевые и магниевые производные в большинстве случаев реагируют подобно обычным гриньяровским соединениям. Часто реакции Li или Mg — производных с карбонильными соединениями, приводящие, как и всегда, к спиртам, сопровождаются восстановлением исходного карбонильного соединения. При действии хлоридов Hg, As, Sb, Bi, Si, P на перфторалкилмагнилгалогениды образуются перфторалкильные соединения этих элементов:



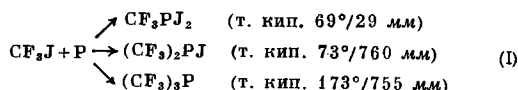
Соединения Hg получают, кроме того, действием HgF_2 на перфторолефины в AsF_3 :



Бистрифторметилртуть может быть получена пиролизом $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Hg} \rightarrow (\text{CF}_3)_2\text{Hg} + 2\text{CO}_2$. Перфтордиметилртуть и, по-видимому, другие ф-алкильные соединения Hg резко отличны от обычных ртутьорганич. соединений. Так, $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ хорошо растворима в воде и, в отличие от легко перегоняющейся жидкой диметилртути, представляет собой бесцветное кристаллич. вещество с т. пл. 161°; она не пригодна для введения групп CF_3 , в отличие от $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, к-рая обладает способностью метилировать; дифторвинилртуть (т. кип. 65—66°/17 мм) перфторвинилирует.

Соединения Si могут быть получены присоединением алкилсиланов к фторолефинам или действием фторалкилгалогенидов на Si при высокой темп-ре. Наибольшее значение имеет $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2\text{CH}_3$; его применяют для произ-ва термостойкого силикоанового эластомера.

Соединения P получают действием перфторалкилиодидов на фосфор:



а также действием перфторалкилмагнилгалогенидов на хлориды фосфора либо обменом атомов хлора в перхлоралкильных соединениях фосфора на фтор. Соединения типа (I) легко диспропорционируются. Контролируемый их гидролиз приводит к трифторметилфосфинистой и бистрифторметилфосфинистой к-там; окислительный гидролиз дает соответствующие фосфоновые и фосфиновые к-ты; гидролиз $(\text{CF}_3)_3\text{PCl}_2$ в присутствии шавелевой к-ты приводит к $(\text{CF}_3)_3\text{P=O}$ (т. кип. 23,5°). Восстановлением $(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$ (никель Ренея) получают $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$, а из CF_3PJ_2 с помощью LiAlH_4 получают CF_3PH_2 (т. кип. —25,5°). Соединения As получают аналогично: $\text{CF}_3\text{J} \rightarrow (\text{CF}_3)_3\text{As}$ (т. кип. 33,3°). Известны также $(\text{CF}_3)_2\text{AsJ}$ (т. кип. 106—110°), $(\text{CF}_3)_2\text{AsAs}(\text{CF}_3)_2$ и др.

Лит.: Фтор и его соединения, пер. с англ., т. 1—2, М., 1953—56; Гудликий М., Химия органических соединений фтора, пер. с англ., М., 1961; Ловлейс А., Рочд, Постельнек У., Аليفатические фторсодержащие соединения, пер. с англ., М., 1961; Кнунянц И. Л., Фокин А. В., Покорение несприступного элемента, М., 1963; Кнунянц И. Л., Сокольский Г. А., Электрохимическое фторирование, в кн.: Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 6, М., 1957. И. Л. Кнунянц.

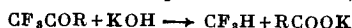
ФТОРОТАН (галотан; 1,1,1-трифтор-2-хлор-2-бромэтан) CF_3CHBrCl , мол. в. 197,43 — прозрачная бесцветная летучая жидкость с запахом, напоминающим хлороформ; т. кип. 49—51°; d_4^{20} 1,869—1,874; n_D^{20} 1,3695—1,3705. Ф. мало растворим в воде, смешивается с безводным спиртом и большинством органич. растворителей; медленно разлагается на свету и для его стабилизации используют 0,01% тимола. Ф. не горит и не взрывается (даже в смеси с 13% эфира). Получают

Ф. бромированием $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ при 465° . Ф. является одним из наиболее активных средств для ингаляционного наркоза.

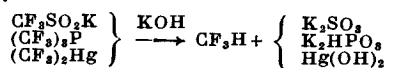
Лит.: М а ш к о в с к и й М. Д., Лекарственные средства. (Дополнение к изд. 1960 г.), М., 1964. Р. Г. Гаушков.

ФТОРОФОРМ CHF_3 — бесцветный газ, т. пл. — 163° , т. кип. — 82° ; $t_{\text{крит.}}$ $32,3^\circ$, $P_{\text{крит.}}$ $50,5 \text{ атм.}$, плотн. $0,516 \text{ кг/л.}$; теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -162,6 \pm 0,6 \text{ ккал/моль.}$; уд. теплоемкость $0,28 \text{ ккал/кг.град.}$; давление пара $\lg P = 8,193 - \frac{1004,83}{T}$. Ф. — инертное

соединение; в отличие от *хлороформа*, протонизация водорода при действии щелочей не происходит; Ф. используют как хладагент высокого давления, гл. обр. для низких темп-р (до -100°). Ф. получается действием $\text{SbF}_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{HF}$ на *хлороформ*; он образуется при действии HgF_2 на CHBrF_2 ; при действии щелочей на трифторметилсодержащие карбонильные соединения:



а также на трифторметилные производные нек-рых элементов:



Лит. см. при ст. *Фторорганические соединения*.

Р. Н. Стерлин.

ФТОРПОЛИМЕРЫ — полимеры, в макромолекулы к-рых входят атомы фтора. Большинство получаемых в промышленном масштабе Ф. относится к винильному ряду — поливинилфторид, поливинилиденфторид, *политетрафторэтилен*, *политрифторхлорэтилен*. Благодаря высокой реакционной способности фторзамещенные олефины полимеризуются с высокой скоростью при использовании как радикальных (перекисных и окислительно-восстановительных), так и ионных катализаторов. Из-за значительного теплового эффекта и высокой скорости полимеризацию проводят, как правило, в водной среде (эмульсии или суспензии) или в растворителе (обычно в полярном, напр., в изобутилетоне, диметилформамиде).

Кроме гомополимеров, синтезировано большое число фторсодержащих сополимеров — как эластичных (см. *Фторкаучуки*), так и жестких. Наиболее известны каучукоподобные сополимеры винилиденфторида с гексафторпропиленом (Вайтон, Флюорел) и с трифторхлорэтиленом (Кель-ф), а также тетрафторэтилена с гексафторпропиленом, трифторхлорэтилена с винилфторидом, винилфторида с винилацетатом и др. Кроме того, в качестве мономеров при синтезе Ф. применяют 1,2-дифторэтилен, трифторэтилен, 3,3,3-трифторпропилен, перфторизобутилен, перфтор-1,6-пентаден, трифторнитрозометан, 2,2,2-трифторэтилтрифторвиниловый эфир, 1,1-дифторхлорэтилен, α -фторстирол и др.

К гетероцепным Ф. относят сополимер трифторнитрозометана с тетрафторэтиленом, полиперфторбензиленоксид, фторсодержащие полярнаты и др., к элементоорганическим — политрифторметилсилоксан, трифторэтиловые эфиры полифосфонитрилхлорида и др. Ф., особенно карбоцепные, отличаются высокой термостойкостью, прекрасной химич. стойкостью, высокими диэлектрич. свойствами и низкими значениями коэфф. трения.

П о л и в и н и л ф т о р и д $[-\text{CH}_2-\text{CHF}-]_n$ получают эмульсионной полимеризацией ($85-100^\circ$, 300 ат) винилфторида, тщательно очищенного от иницирующих примесей углеводородов и следов O_2 , под действием перекисных инициаторов. Т. размягч. 170° , т. пл. 200° (кристаллич. фазы), т. разл. выше 300° ; термостабильность полимера невысокая — он темнеет выше 100° и нуждается в стабилизаторах. Температурные пределы эксплуатации от -70 до $+105^\circ$, однако полимер сохраняет эластичность до

-180° . Обладает прекрасной атмосферостойкостью, низкой паро- и газопроницаемостью, высокой химич. стойкостью. Перерабатывается методами литья под давлением и экструзии в чистом виде и пластифицированный (см. *Пластических масс переработка*). Применяется гл. обр. в виде тонкой пленки и для покрытия стальных и алюминиевых листов. Ниже приведены нек-рые свойства поливинилфторида:

Плотность, г/см^3	1,38
Предел прочности при растяжении, кг/см^2	700—1340
Относительное удлинение при разрыве, %	110—260
Модуль упругости при разрыве, кг/см^2	14—19·10 ⁴
Уд. электр. поверхностное сопротивление, ом	10 ¹⁶ —10 ¹⁷

П о л и в и н и л и д е н ф т о р и д $[-\text{CH}_2-\text{CF}_2-]_n$ получают полимеризацией (100°) винилиденфторида в растворителе; инициатор — перекись ацетила. Жесткий полимер с высокой степенью кристалличности: т. стекл. — 50° , т. пл. 171° , т. размягч. $180-185^\circ$ (кристаллич. фазы). Термостабильность выше, чем у поливинилфторида, и составляет при 260° 12 час. Температурные пределы эксплуатации от -50 до $+150^\circ$; отличается высокой прочностью, теплоустойкостью и высокой атмосферостойкостью. Перерабатывается прессованием, пресслитием, литьем под давлением и экструзией при $205-260^\circ$. Применяется в виде пленки, различных профилей, а также конструкционных изделий.

Нек-рые свойства поливинилиденфторида приведены ниже:

Плотность, г/см^3	1,76
Предел прочности, кг/см^2	
при растяжении	500
при сжатии	700
Относительное удлинение при разрыве, %	300
Водопоглощение, %	0,04
Диэлектрич. проницаемость при 10^6 гц	6,6

С о п о л и м е р т е т р а ф т о р э т и л е н а с г е к с а ф т о р п р о п и л е н о м (85 : 15). Получают эмульсионной сополимеризацией при темп-ре ниже 0° ; инициатор — перекись трихлорацетила. Аморфный полимер, темп-ра хрупкости — 90° ; имеет пониженную (по сравнению с политетрафторэтиленом) темп-ру размягчения ($285-295^\circ$) и значительно более низкую вязкость расплава. Термостабилен, максимальная темп-ра длительной эксплуатации 200° , кратковременной 260° . Обладает высокой химич. стойкостью, атмосферостойкостью, низкими тепло- и газопроницаемостью. Выпускается в виде порошка, гранул и дисперсий. Перерабатывается литьем под давлением и экструзией при $390-395^\circ$. Применяют для производства различных деталей в машиностроении и электронике. Ниже приведены нек-рые свойства сополимера:

Плотность, г/см^3	2,2
Предел прочности при растяжении, кг/см^2	200
Относительное удлинение при разрыве, %	250—350
Водопоглощение, %	0
Диэлектрич. проницаемость при 10^2-10^4 гц	2,2
Уд. электр. поверхностное сопротивление, ом	10 ¹⁴

М. Л. Кербер.

ФТОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА — см. *Фторакетаты*.

ФУГИТИВНОСТЬ (фугативность, термодинамическая летучесть) — функция, характеризующая состояние данного вещества в чистом виде или в смеси с другими веществами при заданных темп-ре и давлении. Подобно *химическому потенциалу*, Ф. является величиной, количественно характеризующей способность вещества к выходу из данной фазы, но выражающей эту характеристику в единицах давления. Для жидкостей и твердых тел эта величина связана с давлением насыщенного пара и становится равной ему, когда к паре применимы законы идеальных газов.

Ф. была введена Льюисом (1901). Она обозначается через f и для постоянной темп-ры определяется уравнением (1), интегрируя к-рое, можно получить (2):

$$RT d \ln f = dZ \quad (1); \quad RT \ln f = Z + c \quad (2)$$

где Z — изобарный потенциал одного моля вещества в рассматриваемых условиях и c — величина постоянная для этого вещества при данной темп-ре.

Т. к. при достаточном понижении давления к любому газу становятся применимыми законы идеальных газов, то Ф. в этом случае становится равной давлению ($f = p_{ид.}$) и постоянная c может быть определена равенством:

$$c = \lim_{p \rightarrow 0} (RT \ln p_{ид.} - Z_{ид.})$$

Ф. чаще используется при рассмотрении свойств веществ, находящихся в газообразном состоянии (в индивидуальном виде или в смесях). Для общего случая смесей газов Ф. можно определить как такую функцию темп-ры, давления и концентраций всех веществ, содержащихся в смеси, к-рая характеризует состояние данного компонента в смеси реальных газов. Функция эта представляет собой величину, подстановив к-рой вместо давления в различные термодинамич. соотношения, выражающие свойства идеальных газов, делает их справедливыми и для данного реального газа. Роль Ф. по отношению к парциальному давлению газа аналогична роли активности по отношению к его концентрации. Ф. тем больше отличается от соответствующего давления, чем больше отклоняется данный газ от законов идеальных газов, т. е. чем выше давление и ниже темп-ра.

Химич. потенциал μ_i данного компонента i связывается с Ф. его f_i соотношением

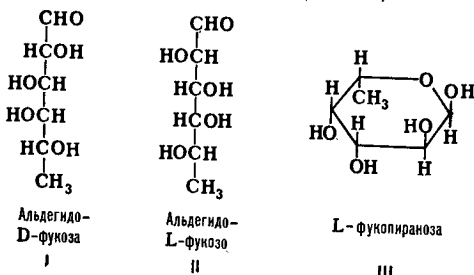
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i$$

где μ_i^0 — значение химич. потенциала при $f_i = 1$ атм.

Применение Ф. не даёт возможности решать новые задачи по сравнению с теми, к-рые можно решить с помощью химич. потенциалов или активностей вместо Ф., но некоторые соотношения выражаются через Ф. в более простой форме. Наряду с Ф. используются также отношение f/p , называемые коэффициентом активности.

Лит. см. при ст. Термодинамика химическая. В. А. Киреев.

ФУКОЗА (6-дезоксигалактоза, родеоза) $C_6H_{12}O_5$, мол. в. 164,16 — моносахарид, относящийся к группе концевых (терминальных) дезоксисахаров. Ф. хорошо растворима в воде, нерастворима в органич. растворителях. Ф. даёт общие реакции восстанавливающих сахаров и терминальных дезоксисахаров; встречается в природе в D- (I) и L-формах (II, III).



D-Ф. встречается редко; L-форма широко распространенный сахар: входит в состав многих гликопротеинов крови, олигосахаридов молока, многих камедей и слизей; содержится во многих гетерополисахаридах, входящих в состав клеточных оболочек бактерий и растений.

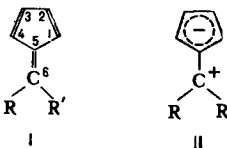
D-Ф. в кристаллич. виде получена в α -форме, т. пл. $140-145^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +127,0^\circ \rightarrow +76,3^\circ$ (равновесная система в воде). L-Ф. также даёт кристаллич. α -форму,

т. пл. 145° , $[\alpha]_D^{20} = -124,1^\circ \rightarrow -74,4^\circ$ (равновесная система в воде). D, L-Ф., т. пл. 161° .

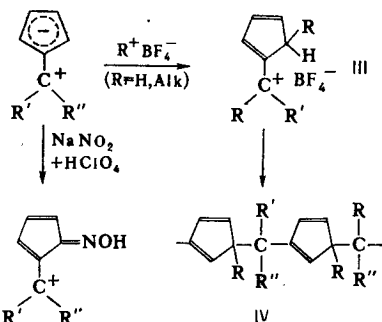
Получают различные формы Ф. гидролизом природных веществ, напр. L-фукозу — гидролизом полисахарида водорослей фукана.

Лит.: Розенфельд Е. Л., Успехи биол. химии, 1963, 5, см. также лит. при ст. Углеводы. Л. И. Ливенчик.

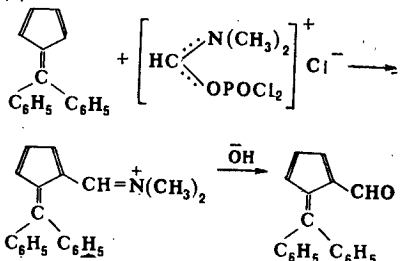
ФУЛЬВЕНЫ — интенсивно окрашенные углеводороды, содержащие циклопентадиенильную группировку с экзоциклич. двойной связью (I). Ф. характеризуются сильной полосой поглощения при 2700Å и слабой при 3690Å , они изомерны бензольным углеводородом; Ф. получают конденсацией циклопентадиена с альдегидами и кетонами в присутствии оснований. По свойствам Ф. занимают промежуточное положение между ароматич. углеводородами и олефинами. Свойства их определяются структурой с перекрестно-сопряжённой системой связи (I), наличие к-рой обуславливает цветность, и биполярной структурой (II):



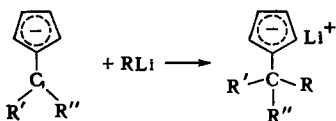
Если у экзоциклич. атома C (6) находится электроакцепторный заместитель, Ф. проявляют свойства диена (подобно циклопентадиенону). Если же у этого атома имеется электронодонорный заместитель, свойства Ф. в основном определяются структурой II (как в циклопентадиенилидах). Ф. термически неустойчивы, склонны к окислению, вступают в реакции диенового синтеза и как диены и как диенофилы; Ф. присоединяют галогены, образуют перекисные соединения и т. д. Влиянием структуры II определяется наличие у Ф. дипольного момента (для диалкил- и диарил-Ф. $\mu = 1,4D$), а также их способность к электрофильному замещению и нуклеофильному присоединению. Уже при -80° Ф. протонируются, алкилируются и нитрозируются:



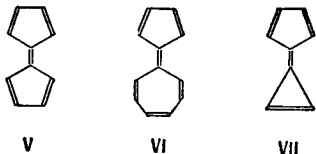
Образующаяся соль III устойчива лишь при -80° и легко полимеризуется в IV. Ф. формируются комплексом Вильмейера (хлорид фосфора в диметилформамиде):



В соответствии со структурой II нуклеофильная атака на Ф. идет к экзодиклич. атому углерода (напр., присоединение литийорганич. соединений, гидридов металлов и др.):



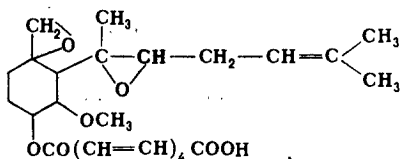
Близки к Ф. бициклич. сопряженные системы, циклы к-рых соединены экзодиклич. двойной связью:



фульвалены V, сесквифульвалены VI и колицины VII; V и VII синтезированы в виде их производных.

Лит.: Bergmann E. D., в кн.: Progress in organic chemistry, v. 3, L., 1955, p. 81; Day J. H., Chem. Revs, 1953, 53, № 2, 167; Hafner K. [u. a.], Angew. Chemie, 1963, 75, № 1, 35. А. С. Ахрем.

ФУМАГИЛЛИН — антибиотик, образуемый грибом *Aspergillus fumigatus*. Ф. — бесцветные или бледно-



желтые кристаллы; т. пл. 190—191°; $[\alpha]_D = -26,6^\circ$ (с 0,25 CH_3OH); $\lambda_{\text{макс.}}$ 239,336,351 мкм.

Ф. быстро инактивируется под действием света (особенно УФ), темп-ры (выше 40°) и в щелочных р-рах. Уже в присутствии 0,1 н. NaOH Ф. (I) полностью гидролизуются с образованием 1,3,5,7-октатетраен-1,8-дикарбоновой к-ты и спирта фумагиллола.

Конфигурация последнего была установлена с помощью рентгеноструктурного анализа его производного.

Ф. обладает высокой противогрибковой и амeboидной активностью, но совершенно неактивен в отношении грибов и бактерий. Напр., развитие *Endamoeba histolytica* он подавляет при концентрации 0,01—0,15 $\mu\text{мг/мл}$. Ф. сравнительно мало токсичен и поэтому является эффективным средством при лечении амeбиазов, напр. амeбиаза у пчел, вызванного *Noosema apis*.

Лит.: Tarbell D. S. [a. o.], J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, № 14, 3096; Young S. T., Turner J. R., Tarbell D. S., J. Organ. Chem., 1953, 28, № 4, 928; McCord N. J., Sime J. G., Proc. Chem. Soc., 1961, 331. П. Д. Решетов.

ФУМАРОВАЯ КИСЛОТА — см. Малеиновая и фумаровая кислоты.

ФУМИГАНТЫ — пестициды, применяемые в паровом состоянии для борьбы с вредными организмами. Чаще всего Ф. используют для борьбы с вредителями запасов продуктов и материалов растительного и животного происхождения, обработки посадочного материала, растений (напр., чайных кустов) и почвы для уничтожения нематод, филлоксеры, семян сорных растений и возбудителей заболеваний растений. В качестве Ф. могут быть использованы не только летучие вещества, но и вещества, к-рые с влагой или воздухом могут давать соединения с высокой упругостью пара (напр., фосфид алюминия, имеющий ничтожно малое

давление паров, при взаимодействии с водой образует PH_3 , газообразный при комнатной темп-ре).

В качестве Ф. для борьбы с вредителями запасов чаще всего применяют такие вещества, как бромистый метил, дихлоратан, хлорпикрин, синильная кислота, сероуглерод, метилформат и нек-рые другие. При газации закрытых помещений большое значение имеет взрывоопасность смесей паров Ф. с воздухом, в связи с чем взрывоопасные соединения вытесняются более безопасными. Норма расхода Ф. для газации зерна и других зернопродуктов 10—600 г/м³.

Для фумигации почвы в борьбе с вредителями и болезнями растений и сорняками применяют препарат ДД (смесь дихлорпропана с дихлорпропеном), немагон (1-хлор-2,3-дибромпропан), дихлоризобутилен, 1,4-дихлорбутилен-2, метилдитиокарбамат натрия, метилизотиоцианат и нек-рые другие; нормы расхода этих веществ от 20 кг (немагон) до 500 кг на гектар.

Лит.: Попов П. В., Справочник по ядохимикатам, М., 1956; Zbirgovsky M., Mucka J., Insekticidy, fungicidy, rodenticidy, Praha, 1957. Н. Н. Мельников.

ФУНГИЦИДЫ — химические средства борьбы с грибами. В зависимости от направления использования Ф. распределяются на 3 группы: протравители семян, антисептики и Ф. как средство для борьбы с болезнями вегетирующих растений. Последняя группа Ф., в свою очередь, делится на 2 подгруппы: препараты профилактич. действия (предохранительные) и искореняющие (лечащие). Большая часть известных Ф. относится гл. обр. к первой подгруппе. Широкое применение получили различные соединения меди, из к-рых наибольшее значение имеют хлорокиси меди $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$ и смесь основной сернокислой меди с гидроокисью меди, наз. также бордосской жидкостью. Кроме того, практич. применение получили также закиси меди, цинкхромат меди ($15\text{CuO} \cdot 10\text{ZnO} \cdot 6\text{CrO}_3 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$) и для обработки почвы цинкадмийхромат меди ($6\text{CdO} \cdot 10\text{CaO} \cdot 25\text{CuO} \cdot 10\text{ZnO} \cdot 25\text{SO}_3 \cdot 10\text{CrO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$) и нафтенат меди. В последнее время соединения меди все больше вытесняются такими органич. Ф., как дитиокарбаминовой кислоты соли, трихлортоамины различных к-т, органич. соединения олова и др. Важнейшие органич. Ф., получившие применение в с. х-ве, приведены ниже.

Брестан (трифеноловоацетат) (I) — белый твердый продукт, т. пл. 121—122°, ЛД_{50} 125 мг/кг (здесь и далее для крыс при введении через рот); применяют для борьбы с заболеваниями картофеля и сахарной свеклы.

Глиодин (2-гептадецилглюкоксилидинацетат) (II) — воскоподобный продукт, т. пл. 94° (основание), ЛД_{50} 3700 мг/кг; применяют для борьбы с возбудителями заболеваний яблонь, груш, вишен и др.

Веспин {5-амино-1-[бис-(диметиламид)-фосфорил]-3-фенил-1,2,4-триазол} (III) — белые кристаллы, т. пл. 164—168°, ЛД_{50} 10—20 мг/кг; применяют для борьбы с мучнистой росой роз и яблонь.

Дегидроуксусная кислота (дегидроацетовая кислота, 3-ацетил-6-метилпирадион-2,4) (IV) — твердый продукт, т. пл. 108—111°, ЛД_{50} 1000 мг/кг; применяют для предотвращения порчи бананов, земляники и др. при хранении.

Дихлон (2,3-дихлорнафтохинон-1,4) (V) — желтый кристаллич. продукт, т. пл. 188°, ЛД_{50} 1300 мг/кг; применяют против мучнистой росы роз, яблонь и др. культур.

Дихлоран (2,6-дихлор-4-нитроанилин) (VI) — твердый продукт, т. пл. 194—195°, ЛД_{50} 1500—4000 мг/кг; применяют против склеротинии и ботритиса на различных культурах.

Дифолатан (1,1,2,2-тетрахлорэтилмеркапто-4-циклогексен-1,2-дикарбоксимид) (VII) — твердый продукт, т. пл. 160—161°, ЛД_{50} 6000 мг/кг; применяют для борьбы с болезнями картофеля и плодовых.

Дирен [2,4-дихлор-6-(2-хлоранилино)-1,3,5-триазин] (VIII) — твердые кристаллы, т. пл. 159—160°, ЛД_{50} 2700 мг/кг; применяют против возбудителей заболеваний ягодных, плодовых культур, картофеля и др. фруктов и овощей.

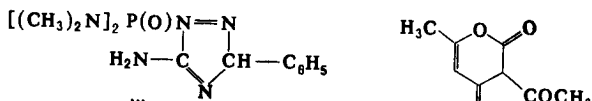
Дитианон (2,3-динитрил-1,4-дигидроантрахинон) (IX) — коричневатые-серые кристаллы, т. пл. 225°, ЛД_{50} 1000 мг/кг; применяют против парши яблонь и пятнистости косточковых.

Додий (додецилгуанидинацетат) (X) — белые кристаллы, т. пл. 136°, ЛД₅₀ 1000—2000 мг/кг; применяют против парши яблонь, груш и нек-рых др. растений, а также против пятнистости листьев вишни и земляники.



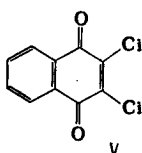
I

II

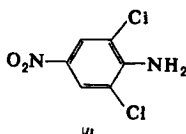


III

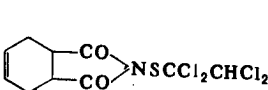
IV



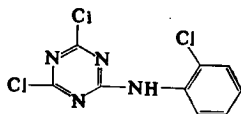
V



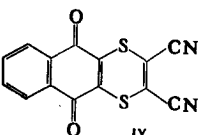
VI



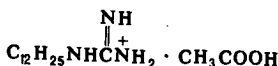
VII



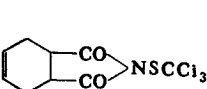
VIII



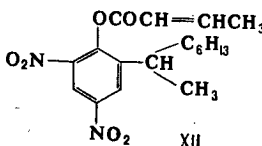
IX



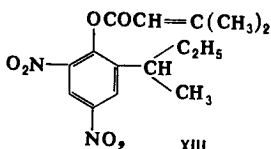
X



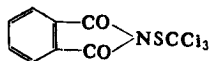
XI



XII



XIII



XIV

Каптан (N-трихлорметилмеркапто-4-дихлогексен-1,2-дикарбоксимид) (XI) — белые кристаллы, т. пл. 172°, ЛД₅₀ 9000 мг/кг; применяют как Ф. широкого профиля действия (для обработки яблонь, груш, персиковых, вишен, цитрусовых, овощных культур, обработки почвы и протравливания семян хлопчатника и декоративных растений, а также для обработки фруктов и овощей после сбора урожая).

Каратан [2,4-динитро-6-(2-октил)фенилкротонат] (XII) — вязкая темная жидкость, т. кип. 138—140°/0,05 мм, ЛД₅₀ 980 мг/кг; применяют против мучнистой росы различных культур.

Метакрилат диносеба (2,4-динитро-втор-бутилфенилметакрилат) (XIII) — твердый продукт, т. пл. 67—69°, ЛД₅₀ 350 мг/кг; применяют против мучнистой росы различных культур и как средство борьбы с клещами.

Пентахлорнитробензол $C_6Cl_5NO_2$ — твердый продукт, т. пл. 146°, ЛД₅₀ 1600 мг/кг; применяют для обработки почвы.

Тетраметилтиурамсульфид $[(CH_3)_2NSS]_2$ — твердое вещество, т. пл. 155—156°, ЛД₅₀ 780 мг/кг; применяют против серой гнили различных культур.

Трибутилового гидроксид $(C_4H_9)_3SnOH$ — твердое вещество, т. пл. 120°, ЛД₅₀ 500 мг/кг; применяют для борьбы с болезнями картофеля и сахарной свеклы.

Фалан (N-трихлорметилтиофталимид) (XIV) — твердое вещество, т. пл. 177°, ЛД₅₀ 1000 мг/кг; применяют как Ф. широкого профиля действия (см. выше «Каптан»).

Фенилмеркурацетат (ФМА) $C_6H_5HgOOSCH_3$ — твердое вещество, т. пл. 148—150°, ЛД₅₀ 50 мг/кг; применяют для борьбы с болезнями яблонь.

Для борьбы с мучнисторосями грибами используют серу и нек-рые ее соединения, в том числе коллоидную серу и полисульфиды кальция и бария, к-рые одновременно являются и *акарицидами*. Для защиты растений применяют также такие антибиотики, как хлортетрациклин, актидион, окситетрациклин, стрептомицин и нек-рые другие; их широкое использование пока ограничивается высокой стоимостью.

Довольно широко Ф. применяют и для борьбы с возбудителями заболеваний в почве. Для этой цели почву обрабатывают такими Ф., как карботион, пентахлорнитробензол и др. По масштабам применения на первом месте стоят соединения меди, далее соли дитиокарбаминовых к-т, трихлорметилтиоимид (каптан и фалан), сера и ее соединения и др. Механизм действия Ф. различен. Каптан и его аналоги, по-видимому, реагируют с сульфгидрильными группами ферментов грибов, а соли дитиокарбаминовой к-ты блокируют окислительно-восстановительные процессы в клетках грибов и т. д.

Лит.: Гольшин Н. М., Абеленцев В. И., Соловьева Г. В., *Химия в сельском х-ве*, 1964, № 3; Шумкова А. А., *Ж. Вес. хим. о-ва*, 1960, 5, № 3, 285; Иванова С. Н., там же, 1964, 9, № 5, 496; Богески Z. [i dr.], *Chemiczne środki grzybobójcze (Fungicydy)*, Warszawa, 1965.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ — совокупность

методов анализа, пользуясь к-рыми можно качественно и количественно определять в органич. соединениях реакционноспособные группы атомов (или отдельные атомы), т. наз. функциональные группы. Ф. а. используется для установления структуры неизвестных органич. соединений и для контроля произ-ва. Известно ок. 100 функциональных групп.

1. Функциональные группы, содержащие кислород: гидроксильная —OH; карбонильная $>C=O$; карбоксильная $-C(=O)OH$; алкоксильная —OR; сложно-

эфирная $-C(=O)OR$; кетенная $=C=C=O$; хинонная $O=C(Ar)C=O$ и др.

2. Функциональные группы, содержащие азот: аминогруппа —NH₂—первичная, =NH—вторичная, ≥N—третичная; нитро —NO₂; нитрозо —NO; нитрильная; —C≡N; гидразинная —NHNH₂; гидразидная —CONHNH₂; амидная —CONH₂ и др.

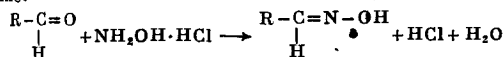
3. Функциональные группы, содержащие серу: сульфгидрильная —SH; сульфидная —S—; дисульфидная —S—S—; сульфоксидная $>S=O$; сульфонная $>SO_2$ и т. д.

4. Функциональные группы, содержащие ненасыщенные углерод-углеродные связи: —C≡C— —C=C—

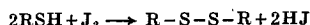
5. Прочие функциональные группы: активный водород, —A—H— (A=O, N, S); активная метиленовая $>CH_2$; винильная $CH_2=C—$; фенольная —C₆H₄OH и т. д.

Методы определения функциональных групп м. б. физические и химические, основанные на их химич. реакциях. При качественном обнаружении функциональных групп необходимо учитывать влияние остальной части молекулы, вследствие чего величины открываемого минимума могут очень сильно колебаться даже при исследовании в одинаковых условиях различных соединений, содержащих одну и ту же функциональную группу. Иногда это влияние так велико, что реакция дает отрицательные результаты, несмотря на присутствие функциональной группы.

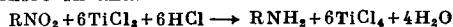
Количественные химич. методы определения функциональных групп основаны на определении веществ, образованных или израсходованных при реакции образца с реактивом. Так, для количественного определения карбонильной группы используют оксимирование:



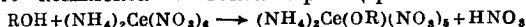
Соляную кислоту, выделяющуюся в количестве, эквивалентном карбонильной группы, титруют щелочью. Сульфгидрильная группа м. б. определена окислением подом:



При этом измеряется расход иода. Определение нитрогруппы основано на восстановлении ее солями трехвалентного титана:



Избыток TiCl_3 определяют титрованием $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в присутствии KSCN . Первичная аминогруппа м. б. определена на основе реакции с азотистой к-той. См. *Ван-Слайка метод*. Соединение с гидроксильной группой м. б. определено по образованию окрашенного комплекса с гексанитроперхлоратом аммония:



Измеряя оптическую плотность раствора, находят содержание спирта и т. п.

Во многих случаях существует связь между атомными группами и физич. свойствами веществ, поэтому функциональные группы могут быть качественно обнаружены, и многие из них могут быть количественно оценены инструментальными физич. и физико-химич. методами. К таким методам относятся спектроскопический (ИК-, УФ-, ЯМР, раман-, рентген-, масс-спектроскопия), полярографич. потенциометрич., газовой хроматографии и др.

Напр., способность многих органич. веществ благодаря наличию функциональных групп ($\text{>C}=\text{C}<$, $-\text{C}=\text{C}-$, $\text{C}=\text{O}$, COOH , $-\text{CONH}_2$, NO_2 , NO и др.) интенсивно поглощать лучистую энергию в УФ- и ИК-областях спектра используется для их обнаружения и определения. Нитрогруппа и двойные связи количественно хорошо определяются полярографически; смеси органич. кислот и оснований — неводным потенциометрич. титрованием; углеводороды — методом газовой хроматографии и т. д.

См. также *Активный водород*, *Ван-Слайка метод*, *Цейзеля метод*.

Лит.: Вайбель С., Идентификация органических соединений, пер. с англ., М., 1957; Губен-Вейль, Методы органической химии, т. 2, Методы анализа, [пер. с нем.], М., 1963; Файгль Ф., Капельный анализ органических веществ, пер. с англ., М., 1962. С. И. Обтеперанская.

ФУНКЦИЯ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА (функция энергии Гиббса) — термодинамич. функция, относящаяся к данному веществу, определяемая

отношением $\frac{Z_T^\circ - H_T^\circ}{T}$, где Z_T° — стандартное значение

изобарного потенциала при темп-ре T и H_T° — стандартная энтальпия этого вещества при базисной темп-ре T_6 . Ф. и. п. раньше называли б. ч. функцией свободной энергии. Она выражается обычно в *кал/град* и *дж/град* и относится к одному молю вещества. В качестве базисной темп-ры принимают большей частью 0°K или $298,15^\circ\text{K}$. При базисной темп-ре T_6 , равной 0°K , Ф. и. п. часто обозначают через Φ^* и называют термодинамическим потенциалом.

Широкое использование Ф. и. п. объясняется тем, что она дает возможность легко определять константу равновесия K_T при темп-ре T , если для всех веществ,

участвующих в реакции, известны их Ф. и. п. при этой темп-ре и тепловой эффект реакции ΔH_{T_6} при базисной темп-ре, т. к.

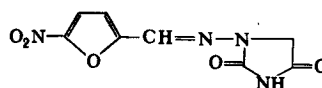
$$R \ln K_T = -\frac{\Delta H_{T_6}^\circ}{T} + \sum \left[n_i \left(\frac{Z_T^\circ - H_{T_6}^\circ}{T} \right)_i \right]$$

где n_i — стехиометрич. коэфф. перед формулой соответствующих веществ в ур-нии реакции.

Ф. и. п. непосредственно определяется с помощью методов статистич. термодинамики или может быть рассчитана на основе данных для энтальпии и энтропии рассматриваемого вещества. В справочных изданиях содержатся значения Ф. и. п. для большого числа веществ в широком интервале темп-р.

В. А. Куреев.

ФУРАДОНИН [фурадантин, нитрофурантоин, N-(5-нитро-2-фулфурилиден)-1-аминогидантоин]



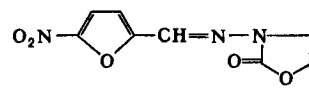
$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$, мол. в. 238,17 — желтые кристаллы (порошок) горького вкуса; т. пл. $258-263^\circ$ (с разл.),

очень мало растворим в воде и спирте. Количественно Ф. определяют измерением оптич. плотности водного р-ра Ф. в присутствии небольших количеств щелочи. Ф. получают при взаимодействии аминогидантоина (I) с 5-нитрофулфуролом (II) или нитрованием фулфуриленами-ногидантоина с HNO_3 в р-ре конц. H_2SO_4 .

Ф. применяют при лечении инфекционно-воспалительных заболеваний мочевыводящих путей, для предупреждения урологич. инфекций при урологич. операциях, цистоскопии, катетеризации и т. д.

Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960. Р. Ю. Каленберга.

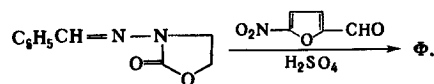
ФУРАЗОЛИДОН [фураксон, трикофуран, 3-(5-нитро-2-фулфурилиденамино)-2-оксазолидон] $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_5$, мол. в. 225,16 — желтые



кристаллы горьковатого вкуса, т. пл. $253-256^\circ$ (с разл.), очень мало растворим в воде (1 : 25000)

и спирте, нерастворим в эфире. При нагревании р-ра Ф. в едком натре появляется бурое окрашивание. Количественно Ф. определяют измерением оптич. плотности водного р-ра Ф. в присутствии небольшого количества едкого кали.

Ф. может быть получен взаимодействием 3-амино-2-оксазолидона с 5-нитрофулфуролом:



а также нитрованием 3-фулфуриленамино-2-оксазолидона азотной к-той в р-ре конц. H_2SO_4 и др. методами.

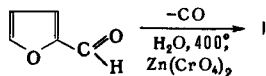
Ф. обладает высокой антибактериальной активностью и является эффективным средством лечения дизентерии и пищевых токсикоинфекций паратифозного характера. Ф. применяется в ветеринарии для профилактики и лечения заболеваний животных и птиц при паратифе, энтерите, тифе и др. заболеваниях.

Лит.: Фуразолидон, Рига, 1962; Машковский М. Д., Лекарственные средства. (Дополнение к изданию 1960 г.), М., 1964. Р. Ю. Каленберга.

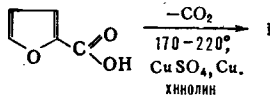
ФУРАН (фурфурол) C_4H_4O , мол. в. 68,07 — бесцветная жидкость, напоминающая по запаху хлороформ; т. пл. $-85,68^\circ$, т. кип. $31,33^\circ$; d_4^{20} 0,9366; n_D^{20} 1,4214; слабо растворим

в воде: при 25° в 100 г воды растворяется 1 г Ф., в 100 г Ф. растворяется 0,3 г воды; смешивается во всех отношениях с органич. растворителями; легко воспламеняется, т. всп. (в открытой чашке) -40° ; окрашивает сосновую лучинку, смоченную соляной к-той, в интенсивно-зеленый цвет; устойчив к действию щелочей, кислотами разрушается; теплота сгорания 500,1 ккал, теплота парообразования 6,501 ккал/моль ($31,2^\circ$); дипольный момент 0,67 Д.

Ф. — родоначальник обширной группы соединений, многие из к-рых имеют практич. значение [см., напр., Фурфурол, Тетрагидрофурол, Бензофурол, Кантаридин, Ротенон и др.]. Ф. вместе с α -метилфураном (сильваном) в небольших количествах содержится в легких фракциях дистиллята, сухой перегонке нек-рых видов древесины; в растительном мире распространены производные бензофурана. Общим способом получения соединений группы Ф. является циклизация 1,4-дикетонов и 1,4-диоксисоединений; так, из ацетонилацетона можно синтезировать α, α' -диметилфурол; в пром-сти из пентоз и пентозанов получают фурфурол, а из него декарбонилированием получают Ф.:

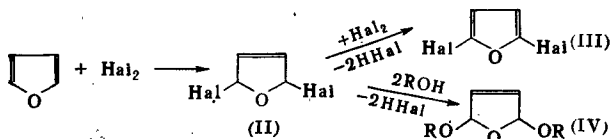


Лучший лабораторный способ получения Ф. состоит в декарбоксилировании пирролиновой кислоты:



Для Ф., обладающего свойствами сопряженного диена и ароматич. соединения, характерны реакции присоединения и реакции замещения.

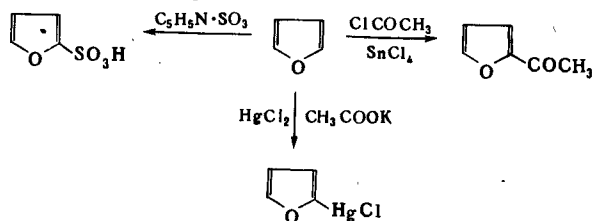
С галогенами Ф. образует неустойчивый 2,5-дигалоген-2,5-дигидрофурол (II), к-рый в зависимости от условий реакции либо присоединяет еще одну молекулу галогена и с отщеплением галогеноводорода превращается в 2,5-дигалогенофурол (III), либо при проведении реакции в спирте в присутствии CH_3COOK превращается в 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофурол (IV):



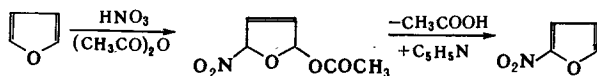
α -Моногалогенофурол легко получается декарбоксилированием легко доступных 5-моногалогенопирролиновых к-т. Характерной реакцией присоединения Ф. является диеновый синтез; аддукт Ф. с малеиновым ангидридом отщепляет Ф. при нагревании до 140° , что используют для получения чистого Ф. из лесотехнического. Ядро Ф. легко окисляется в малеиновый ангидрид.

Ароматич. характер Ф. проявляется в легкости электрофильного замещения и в возможности гидрирования до тетрагидрофурана лишь в каталитич. условиях. Вследствие крайней чувствительности Ф. и его гомологов к действию к-т и окислителей, почти все реакции электрофильного замещения сопровождаются разрушением фуранового ядра, сильным осмолением и

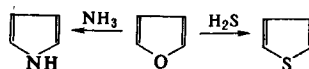
потому требуют соблюдения особых условий и применения «мягких» реагентов. Так, сульфирование Ф. проводят комплексно связанным серным ангидридом, при ацилировании по методу Фриделя — Крафта вместо хлористого алюминия используют хлорное олово; меркурирование Ф. дает хорошие результаты в присутствии ацетата натрия и т. д.



Наличие электроотрицательных заместителей повышает устойчивость ядра Ф.: так, пирролиновая к-та гладко нитруется конц. азотной к-той, в то время как сам Ф. в этих условиях разрушается; α -нитрофурол можно получить действием на Ф. ацетилнитрата:

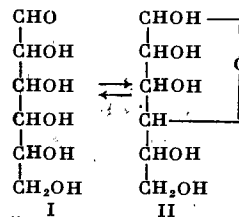


Ядро Ф. можно расщепить, напр., нагреванием со спиртовым р-ром HCl , что приводит к образованию диацетата янтарного диальдегида. Превращение Ф. в пиррол и тиофен ($400-450^\circ$, Al_2O_3) также, по-видимому, происходит с предварительным размыканием кольца:



Лит.: Эльдерфилд Р., Додд Т., в сб.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 1, М., 1953, с. 95—164; D u p l o r A. P., Peters F. N., The furans, N. Y., 1953. В. Н. Фросин.

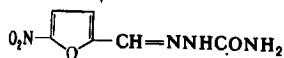
ФУРАНОЗЫ — циклич. формы моносахаридов, в к-рых цикл представлен пятичленным фурановым кольцом. Фуранозные формы свободных сахаров не выделены, они образуются в водных р-рах при мутаротации в результате замыкания γ -оксидного кольца; напр., из альдогексоз (1) получается гексафураноза (II):



Фуранозные формы в водных р-рах образуют альдотетрозы, пентозы, гексозы и высшие моносахариды. Пятичленный фуранозный цикл не так прочен, как шестичленный пиранозный; и большинство моносахаридов в соединениях (гликозидах, олигосахаридах, полисахаридах) встречаются только в пиранозной форме. Склонность образовывать фуранозный цикл явно выражена у D-фруктозы, к-рая в виде Ф. входит в состав многих олигосахаридов, нек-рых полисахаридов (инулин), а также у пентоз D-рибозы и 2-дезоксид-рибозы, к-рые входят в состав нуклеотидов и нуклеиновых к-т в фуранозной форме. Гликозиды, в к-рых сахарная часть представлена Ф., называют ф у р а н о з и д а м и.

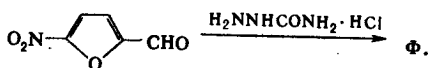
Дит.: The carbohydrates. Chemistry, biochemistry, physiology, ed. W. Pigman, N. Y., 1957; Percival E. G., Structural carbohydrate chemistry, 2 ed., L., 1962. Л. И. Ливинич.

ФУРАЦИЛЛИН (фурацин, нитрофуран, нитрофуразон, 5-нитрофуруриленсемикарбазон) $C_6H_5O_4N_4$, мол. в. 198,18 — желтые



кристаллы; т. пл. 227—232° (с разл.), очень мало растворим в воде и спирте, практически не-

растворим в эфире. Раствор Ф. в едком натре окрашивается в оранжево-красный цвет. Количественно Ф. определяют иодометрич. титрованием. Получение Ф. основано на нитровании фурурола в смеси уксусного ангидрида и уксусной к-ты; образовавшийся при этом 5-нитрофурурилендиацетат гидролизуют и полученный 5-нитрофурурол конденсируют с солянокислым семикарбазидом:



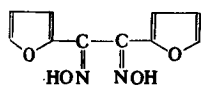
Ф. применяют в качестве наружного средства для лечения и предупреждения гнойно-воспалительных процессов и внутри для лечения бактериальной дизентерии.

Дит.: Фурацилин и опыт его применения. [Сб. статей]. Рига, 1953; Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960.

Р. Ю. Каленберг.

Название, брутто-формула	R ^I	R ^{II}	R ^{III}	R ^{IV}	Т. пл., °С	Темп-ра плавления производных, °С
Диктамин $C_{11}H_9NO_2$	H	H	H	H	132—133	Пикрат, 164—165 Пикролат, 178
Макулин $C_{13}H_9NO_4$	H	OCH ₂ O		H	196—197	Хлоргидрат, 205—210 Пикрат, 198
Эволитрин $C_{13}H_{11}NO_2$	H	H	CH ₂ O	H	114—115	Хлоргидрат, 150—151 Пикрат, 191—192
Флиндерсиамин $C_{14}H_{11}NO_4$	H	OCH ₂ O		CH ₂ O	206—207	Пикрат, 200—201
Макулозидин $C_{14}H_{11}NO_4$	H	CH ₂ O	H	CH ₂ O	184	
Скиммианин (β-Фагарин) $C_{14}H_{13}NO_4$	H	H	CH ₂ O	CH ₂ O	176—177	Пикрат, 197 Перхлорат, 210
Эвоксоидин $C_{14}H_{13}NO_4$	H	H	HC(CH ₃) ₂	CH ₂ O	136	Пикрат, 162 Оксим, 185
Эвоксин $C_{14}H_{13}NO_4$	H	H	OSCH ₂ O HOC(CH ₃) ₂ HOSCH ₂ O	CH ₂ O	154—155 [α] _D = +5 (спирт)	Семикарбазон, 210 Пикрат, 159—160 Перхлорат, 173—174 Диакетат, 101

α-ФУРИЛДИОКСИМ (α, α'-фурилдиоксим) $C_{10}H_8O_4N_2$, мол. в. 220,20 — кристаллич. порошок



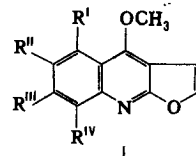
желтоватого цвета; кристаллизуется с 1 мол. H₂O; т. пл. 168—169°. В 100 г воды растворяется α-Ф. 0,22 г (20°); хорошо растворим в спирте, эфире, мало растворим в бензоле. Ф. является слабой двухосновной кислотой: $pK_1=9,80$; $pK_2=11,25$; при прибавлении к водному р-ру соли никеля спиртового р-ра Ф. в присутствии аммиака образуется красный осадок. Ф. широко применяют для определения Ni, Pd, Pt, Re, Co, Fe гравиметрическими и фотометрич. методами. Ф. образует внутрикомплексные соединения с названными металлами. При использовании Ф. для гравиметрич. определения никеля осадок выделяют при pH 6,4—10,5. Осадок представляет собой кристаллич. порошок кирпично-красного цвета. Чувствительность 0,068 мкг никеля в 1 мл р-ра, соединение экстрагируется при pH 7,5—8,5 хлороформом, о-дихлорбензолом, бензолом. Ф., как реагент для экстракционно-фотометрич. определения Ni является более чувствительным ($\lambda=438$ мкм; $\epsilon=19000$), чем диметилглиоксим. Пользуясь α-Ф., можно определить Ni фотометри-

чески в присутствии ряда элементов. Соединение Pd с α-Ф. представляет собой желтое кристаллическое вещество, образующееся в более кислой области, чем соединения с Ni, Fe, Co, Pt, Ir. Соединение количественно экстрагируется хлороформом и бензолом. α-Ф. применяется для экстракционно-фотометрического определения Pd. α-Ф. образует несколько соединений с рением. Для количественного определения Re используется соединение малиново-красного цвета ($\lambda=530$ мкм). α-Ф. применяют для определения указанных элементов в р-рах, в сплавах, природных объектах, полупроводниковых материалах, а также для концентрирования элементов. Получают Ф. нагреванием разбавленного спиртового р-ра фурила с избытком солянокислого гидроксилamina.

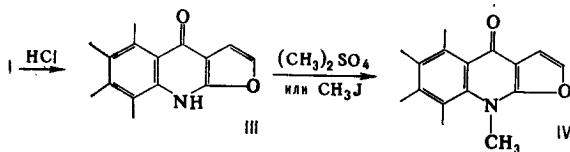
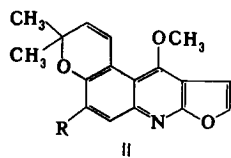
Дит.: Сендел Е. В., Колориметрические методы определения следов металлов, пер. с англ., М., 1964; Пешкова В. М., Бочкова В. М., Лазарева Л. И., Ж. анал. химии, 1960, 15, вып. 5, 610.

ФУРОХИНОЛИНОВЫЕ АЛКАЛОИДЫ — группа алкалоидов, содержащих в молекуле конденсированные хинолиновую и фурановую системы (I).

В таблице приведены важнейшие Ф. а., выделенные из растений сем. Rutaceae, в особенности из разных видов Evodia, Flindersia, Fagaya, Lunasia и др. Пиранофурухинолиновые алкалоиды — медикосмин (II, R=H), выделенный из Medicosma cunninghamii, и акро-

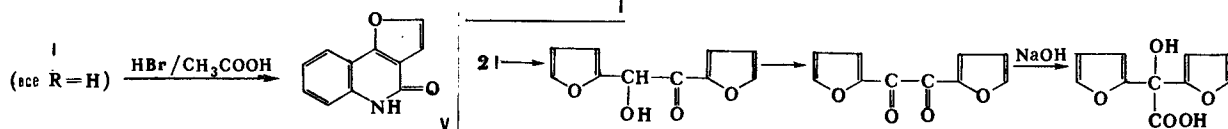


нидин (II, R=CH₂O), выделенный из Acronychia baui, также относится к Ф. а. В растениях Ф. а. образуются, по-видимому, из 4-оксикарбостиролов либо из веществ типа о-аминобензальдегида и янтарного диальдегида. При действии HCl Ф. а., напр. диктамин, γ-фагарин и другие, о-деметируются в норсоединения (III), к-рые при метилировании образуют изоалкалоиды (IV) с метилированным атомом азота. Фурановое кольцо, наименее устойчивая часть молекулы Ф. а.,



разрушается при окислении KMnO₄. При действии на Ф. а., напр. на диктамин, HBr в уксус-

ной к-те образуется фурукарбостирил (V):



Строение ряда Ф. а. подтверждено синтезом. Помимо приведенных из различных растений семейства рутовых выделено много других Ф. а., строение к-рых еще не установлено.

Физиологич. действие Ф. а. изучено мало. Известно, что диктантин вызывает сокращение мускулатуры матки и тонизирует другие мышцы.

Лит. см. при ст. Хелидонин.

А. Е. Васильев.

ФУРФУРОЛ (фуран-2-альдегид, 2-фуральдегид, фурфураль) $C_5H_4O_2$, мол. в. 96,09 — простейший альдегид фуранового ряда (I); желтоватая маслянистая жидкость с запахом свежего ржаного хлеба; т. пл. $-36,5^\circ$; т. кип. 162° ; d_4^{20} 1,1594; n_D^{20} 1,5262; растворим в воде (8,3 г на 100 г воды при 20°), хорошо растворим в спирте и эфире, летуч с водяным паром; теплота парообразования 10,33 ккал/моль (при т. кип.); дипольный момент 3,61 D. Азеотроп с водой 35 вес. % Ф., т. кип. $97,85^\circ$. Температура воспламенения Ф. в закрытой чашке 60° ; давление пара 1 мм рт. ст. ($18,5^\circ$); вязкость 1,49 сантипуаз (25°); поверхностное натяжение 43,85 дин/см (20°); t крит. 423° ; электропроводность $1,45 \cdot 10^{-8}$ ом $^{-1}$ (25°), диэлектрич. проницаемость 41,9 (20°).

Химич. свойства Ф. близки к свойствам бензальдегида. Наличие фуранового ядра обуславливает ряд особенностей Ф. С аммиаком он образует гидрофур-амид ($C_4H_3OCH=N$), $CH_3CH_2CH_2O$ с аминами — альдимины $C_4H_3OCH=NR$. Ф. конденсируется с соединениями, имеющими активные метильные или метиленовые группы: с ацетоуксусным эфиром, малоновой к-той, с альдегидами и кетонами, нитропарафинами и др. (см. также Перкина реакция).

Под влиянием CN-ионов Ф. претерпевает бензильную конденсацию, образуя фуриин, который при окислении превращается в фурил; последний при нагревании с едкими щелочами подвергается бензильной перегруппировке, давая фуриловую

кислоту:

Ф. вступает в Канниццаро реакцию. Одной из особенностей Ф. является самоокисление с образованием муравьиной и полимерных кислот, производных β-формилакриловой к-ты $CHO-CH=CH-COOH$. Окисление Ф. различными агентами приводит к maleиновому ангидриду (парофазное окисление над V_2O_5 , 320°), maleиновой и фумаровой кислотам ($KMnO_4$, щелочная среда и соответственно водный р-р хлората калия, соли ванадия), диброммуконовой к-те (горячий водный р-р брома), к пироксизеовой кислоте (окись серебра). При восстановлении по Кижнера—Вольфа реакции и по Клемменсена реакции образуются метилфуран. Электролитич. восстановление Ф. дает фурфуроловый спирт и пинакон $C_4H_3O(CH_2OH)_2C_4H_3O$. Каталитич. гидрирование Ф. приводит к трем основным веществам: фурфуроловому спирту ($CuCr_2O_4$, $150-170^\circ$, 50—100 атм), тетрагидрофурфуроловому спирту (Ni-Ренея, 170° , 50—100 атм) или силвану ($CuCr_2O_4$, $200-250^\circ$, 50—100 атм). При нагревании Ф. с хромитом цинка при 400° образуется фуран. Ф. более устойчив в кислой среде, чем фуран, т. к. CHO -группа уменьшает электронную плотность фуранового ядра; по этой же причине Ф. не вступает в реакцию диенового синтеза. При хлорировании в присутствии перекиси бензоила Ф. образует 5-хлор-Ф.; нитрование дымящей HNO_3 приводит к 5-нитро-Ф. Меркурирование дает 5-меркурхлорид-Ф.

Ф. получают гидролизом разб. минеральными к-тами природного пентозансодержащего сырья (см. Гидролиз растительных материалов). Ф. служит для получения фурфуролового и тетрагидрофурфуролового спиртов, тетрагидрофурана и др. Он используется для получения смол фурановых, дивинила, промышленных клеев и т. д. В нефтяной пром-сти Ф. применяют при рафинировании масел. Нек-рые производные Ф. служат в качестве фунгицидов [напр., 3-(2-фурил)-акрилат натрия]; в медицине известен антисептик фурациллин.

Лит.: Пономарев А. А., Синтезы и реакции фурановых веществ, Саратов, 1960. См. также литературу при ст. Фуран.

Г. Т. Хачатурова.

X

ХАЛЬКОФИЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ — см. *Геохимическая классификация элементов*.

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ — функции состояния системы, каждая из к-рых при использовании ее производных дает возможность выразить в явной форме другие термодинамич. свойства системы. В химич. термодинамике наиболее широко используются след. пять Х. ф.:

1) Изобарно-изотермич. потенциал (энергия Гиббса) Z при независимых переменных T , p и числе молей каждого из компонентов n_i .

2) Изохорно-изотермич. потенциал (энергия Гельмгольца) F при независимых переменных T , V и n_i .

3) Внутренняя энергия U при независимых переменных S , V и n_i .

4) Энтальпия H при независимых переменных S , p и n_i .

5) Энтропия S при независимых переменных U , V , n_i или H , p и n_i .

Так, при переменных T , p и n_i различные свойства системы могут быть выражены через изобарный потенциал Z и его производные с помощью следующих соотношений:

$$S = - \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p; H = Z + TS = Z - T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p; V = \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T;$$

$$F = Z - pV = Z - p \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T; U = Z + TS - pV =$$

$$= Z - T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T;$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_k}$$

(μ_i — химический потенциал).

Первые четыре из указанных выше Х. ф. являются также термодинамическими потенциалами системы.

Лит. см. при ст. *Термодинамика химическая*.

В. А. Куреев.

ХАУЛЬМУТРОВОЕ МАСЛО (чалмугровое масло) — смесь глицеридов, в основном х а у л ь м у г р о в о й CH_2-CH_2 $\text{CH}(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ CH_2-CH_2 $\text{CH}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ кислоты (I), т. пл. $69,5^\circ$, $(\alpha)_D^{25} = +60,3^\circ$ и гидрокарповой кислоты (II), т. пл. $60,4^\circ$, $(\alpha)_D^{25} = +69,3^\circ$; густая, желто-коричневая, затвердевающая при комнатной темп-ре жидкость, d_{25}^{25} ок. 0,95, $(\alpha)_D^{25} = +48-60^\circ$.

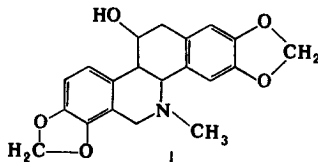
Х. м. при хранении неустойчиво, более стойка смесь этиловых эфиров кислот Х. м., известная под названием м у г р о л, или а н т и л е п р о л — бесцветная нейтральная жидкость, т. кип. $203-207^\circ/20$ мм рт. ст., иодное число 86,4. Мугрол получают кипячением Х. м. с этиловым спиртом в присутствии серной к-ты, полученную смесь эфиров промывают водой, нейтрализуют р-ром соды, высушивают и перегоняют в вакууме. Х. м. добывают из семян нек-рых растений, произрастающих в Восточной Индии (Та-

ractogenos Kurzii, Hydrocarpus Wightinia и др.). Х. м. наряду с синтетич. препаратами (солюсульфон, промизол и др.) применяют для лечения больных лепрой.

Лит.: З и л ь б е р г И. Г., Химико-фармацевтическая промышленность, 1932, № 11—12. О. Ю. Магидсон.

ХЕЛАТОМЕТРИЯ — см. *Комплексометрия*.

ХЕЛИДОНИН $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_5$, мол. в. 353,38 — алкалоид нафтофенантридинового ряда (см. *Сангвинарин*), биогенетически связанный с берберино-



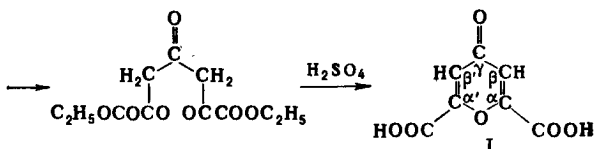
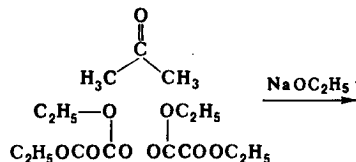
связанный с берберино-выми алкалоидами (I); l-антипод Х. выделен из чистотела *Chelidonium majus* L., из *Stylophorum diphyllum* Nutt., а также нек-рых других растений семейства ма-

ковых. d-Изомер выделен из *Glaucium corniculatum* и *flavum*. Оба изомера — кристаллы с т. пл. $135-136^\circ$ (из водного спирта или CH_3COOH), $[\alpha]_D = \pm 115^\circ$ (спирт). Х. нерастворим в воде, легко растворим в спирте и эфире. Кристаллы его обладают сильной триболюминесценцией (светятся при растирании). С конц. H_2SO_4 и каплей гваякола Х. дает темно-малиновое окрашивание. Х. образует хлоргидрат с т. пл. 295° ; ацетилирование при низкой темп-ре приводит к о-ацетату, т. пл. $161-163^\circ$ или $184-186^\circ$ (две формы); при кипячении с уксусным ангидридом Х. образует N-ацетилангидрохелидонин, т. пл. 152° .

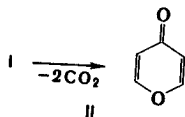
Х. сравнительно мало ядовит, обладает нек-рым депрессивным действием на центральную нервную систему и вызывает легкий наркоз.

Лит.: О р е х о в А. П., Химия алкалоидов, 2 изд., М., 1955; Г е н р и Т. А., Химия растительных алкалоидов, пер. с англ., М., 1956. А. Е. Васильев.

ХЕЛИДОНОВАЯ КИСЛОТА $[\alpha, \alpha'-(\gamma\text{-пирон})\text{-дикарбоновая кислота}]$ $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_8$, мол. в. 184,10 — бесцветные кристаллы; т. пл. $\sim 260^\circ$; плохо растворима в воде. Х. к. содержится в млечном соке чистотела (*Chelidonium majus*); может быть синтезирована конденсацией ацетона с диэтилоксалатом:



При нагревании выше темп-ры плавления X. к. декарбоксилируется, превращаясь в γ -пирон (см. *Пи-роны*):

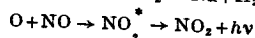
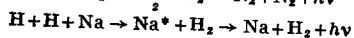
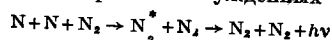


Важным производным X. к. является β -оксиселидоновая к-та (см. *Меконовая кислота*), содержащаяся в опии.

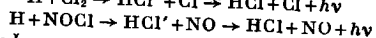
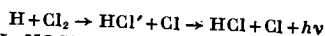
ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ — свечение, сопровождающее экзотермич. химич. процессы; один из видов люминесценции (см. *Люминесцентный анализ*). Для возникновения X. необходимо, чтобы энергия химич. превращения была достаточной для возбуждения энергетич. уровней промежуточных или конечных продуктов реакции. X. в видимой и УФ-частях спектра связана с образованием электронно-возбужденных частиц. В ИК-области излучение возникает в результате переходов между электронными или колебательными уровнями; в видимой части спектра X. возможна, если тепловой эффект реакции, в к-рой образуются возбужденные частицы, превышает 40 ккал/моль. X. в УФ-области — 70 ккал/моль. X. чаще всего наблюдается в реакциях свободных радикалов или атомов и связана обычно с сильно экзотермичными актами рекомбинации (или диспропорционирования) и присоединения активных частиц к молекулам.

В газофазных системах яркой X. сопровождаются реакции в электроразрядах, многие реакции озонирования и фторирования, реакции атомизированных газов — азота, водорода, кислорода и др. Практически чисто хемилюминесцентную природу имеет, напр., свечение пламени $2CO + O_2$, интенсивность к-рого при 100 мм рт. ст. и 1400°K превосходит интенсивность свечения черного тела в 10^{10} раз. Слабая X. наблюдается в реакциях распада перекисных соединений и окисления различных веществ молекулярным кислородом.

Характерные газофазные реакции: с излучением электронно-возбужденных (M^*) частиц:



с излучением колебательно-возбужденных (M') частиц:



В жидкофазных реакциях X. наблюдается гл. обр. в реакциях окисления молекулярным кислородом, перекисью водорода, гипохлоритами и др. окислителями. Яркая X. сопровождается окисление сложных органич. веществ — циклич. гидразидов фталевой к-ты (люминол), солей диакридилия (люцитенин), реактивов Гриньяра и др. Слабая X. регистрируется в реакциях окисления большого числа углеводородов, спиртов, кетонов, кислот, полимерных материалов и др. Примеры хемилюминесцентных реакций с участием твердых тел — окисление фосфора и силиксена, рекомбинация атомов на поверхности (т. наз. *к а н д о л ю м и н е с ц е н ц и я*).

Выходы X. (энергетический или квантовый) в различных реакциях очень сильно отличаются. Так, в реакции паров натрия с хлором до 35% теплоты реакции может превратиться в излучение D-линий Na. При взаимодействии атома H с парами NOCl в инфракрасное излучение превращается от 0,2 до 2% теплового эффекта; при газофазном и жидкофазном окислении углеводородов 10^{-6} — 10^{-8} %.

Одним из видов X., протекающей в живых организмах, является б и о л ю м и н е с ц е н ц и я — видимое свечение нек-рых живых организмов (бактерий, насекомых, червей, моллюсков, рыб). Биолюминесценция обычно связана с окислительными ферментативными процессами (см. *Люциферазы*); ее энергетич. выход обычно близок к единице.

На корреляции между скоростью химич. процесса и интенсивностью X. основаны аналитич. применения X. (определение концентрации перекисных соединений, антиокислителей, ионов различных металлов и др.), а также методы измерения активности антиокислителей и катализаторов кинетики распада и эффективности инициаторов радикальной полимеризации и окисления. Измерения X. используют и в исследованиях механизма и кинетики различных процессов (обнаружение промежуточных продуктов, определение скоростей химич. превращения, относительных и абсолютных концентраций атомов и свободных радикалов, относительных и абсолютных значений констант скорости элементарных реакций, изучение процессов передачи энергии). Корреляцию между интенсивностью X. и скоростью реакции можно использовать в целях контроля промышленных химико-технологич. процессов.

Лит.: Рид С., Возбужденные электронные состояния в химии и биологии, пер. с англ., М., 1960; Люминесцентный анализ под ред. М. А. Коистантиновой-Шлезингер, М., 1961; Шляпнико В. Я. [и др.], Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, М., 1966.

В. Я. Шляпников.

ХЕМОСОРБЦИЯ (хемисорбция, или химическая сорбция) — поглощение газов, паров или растворенных веществ твердыми или жидкими поглотителями, сопровождающееся образованием химич. соединений. Скорость X. растет с ростом темп-ры, а количество поглощенного вещества, отвечающее равновесию, падает с ростом темп-ры в соответствии с законами термодинамики, поскольку процесс X. всегда экзотермичен. Скорость и количество поглощенного вещества растут с ростом концентрации поглощаемого вещества в растворе или в парах и часто зависят от геометр. структуры сорбента и скорости перемешивания, определяющих диффузию молекул к поверхности или в объем поглотителя.

X. широко применяется в пром-сти. Примеры промышленных процессов X. см. в ст. *Газов очистка, Дегазация, Металлы* (разд. Окисление).

В последнее время понятие «X.» чаще применяется в более узком смысле: к химич. *адсорбции* паров, газов или растворенных веществ твердыми телами с образованием поверхностного химич. соединения. Такая X. происходит за счет остаточных валентных, ионных или координационных сил поверхности и протекает обычно до монослоя (или ниже монослоя). В отличие от физич. адсорбции, X. чрезвычайно зависит от химич. состояния и чистоты поверхности адсорбента. В дальнейшем идет речь именно о такой поверхностной X.

Скорость X. на однородной поверхности отвечает уравнению

$$W_a = k_{ac} (1 - \theta) \quad (1)$$

где θ — доля поверхности, занятой хемосорбированными молекулами, c — концентрация адсорбирующего вещества (адсорбата) в газовой или жидкой фазе, k_a — константа скорости X.

$$k_a = (k_a)_0 \exp (-E/RT)$$

E — энергия активации X., $(k_a)_0$ — предэкспоненциальный множитель. Величина E может достигать нескольких десятков ккал/моль. Если E значительна, X. называют активированной адсорбцией. Понятия X. и активированной адсорбции, однако, не тождественны. Во многих случаях почти каждая молекула,

ударяющаяся о ненасыщенный атом поверхности, хемосорбируется, т. е. энергия активации ее близка к нулю. Эта адсорбция является Х., но не активированной адсорбцией. Для расчета $(k_a)_0$ может быть применен *переходного состояния метод*.

Скорость десорбции хемосорбированных атомов или молекул:

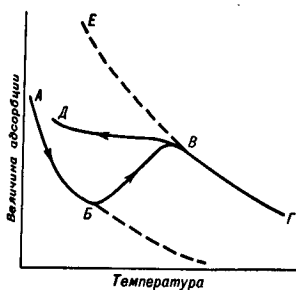
$$W_g = k_g \theta \quad (2)$$

где $k_g = (k_g)_0 \exp(-E_g/RT)$ — константа скорости десорбции, E_g — энергия активации десорбции. E_g составляет несколько десятков ккал/моль, поэтому при комнатной темп-ре обычно W_g очень мала. Величина $(k_g)_0$ также может быть найдена с помощью метода переходного состояния. При высокой темп-ре десорбция может приводить к образованию новых молекул, отличных от хемосорбированных молекул, за счет протекания каталитич. реакции в адсорбированном слое или взаимодействия хемосорбированных молекул с адсорбентом. Напр., после Х. O_2 на угле происходит десорбция молекул CO_2 .

Равновесная изотерма Х. на однородной поверхности описывается ур-нием Ленгмюра:

$$\theta = \frac{bc}{1+bc} \quad (3)$$

крое легко получить, приравняв (1) и (2) и решая их относительно θ . Здесь $b = k_a/k_g$ — адсорбционный коэффициент. Зависимость θ от темп-ры определяется теплотой адсорбции Q в соответствии с ур-нием $b = b_0 \exp(Q/RT)$. Видно, что $Q = E_g - E_a$. Если в случае физич. адсорбции $Q = 1-5$ ккал/моль (для больших молекул до 20 ккал/моль), то для Х. Q имеет значение от 6 до 100 ккал/моль. В нек-рых случаях (O_2 на W и Ni, N_2 на Ta) были найдены даже значения Q , значительно превышающие 100 ккал/моль. Промежуточные значения Q от 3 до 12 ккал/моль могут наблюдаться при Х. с образованием водородной связи. С ростом темп-ры изобара адсорбции, напр., количества адсорбированного H_2 или CO на ZnO при данном



давлением может проходить через максимум (см. рис.). В этом случае на участке АВ наблюдается равновесная физич. адсорбция, на участке ВГ — равновесная Х., а на участке ВВ — неравновесная активированная Х., при к-рой количество адсорбированного вещества растет с темп-рой за счет роста скорости Х. Если

проводить эксперимент в обратном порядке, т. е. уменьшать темп-ру при постоянном давлении, то получают нек-рую кривую ГВД, лежащую выше АВВГ и ниже равновесной изобары Х. ЕВГ.

Реальная поверхность неоднородна. На наиболее активных участках поверхности, напр. на углах или ребрах кристаллов, обладающих большой валентной ненасыщенностью, Х. протекает с большими Q и с меньшими E . На неоднородной поверхности монослойное покрытие обычно не достигается, а хемосорбированными молекулами занята небольшая часть поверхности, т. н. *активные центры*. При этом наблюдаются более сложные уравнения кинетики и равновесия Х., чем (1) и (4). Напр., на поверхности с экспоненциальным распределением активных центров по теплоте Х. (т. е. $n_Q = n_0 e^{-\alpha Q}$, где n_Q — число активных центров с теплотой Х. в пределах от Q до $Q+dQ$, отнесенное к единичному интервалу изменения Q ;

n_0 и α — константы) интегрированием

$$\int_0^\infty n_Q \frac{b_0 Q^c}{1+b_0 Q^c} dQ$$

можно, после упрощений, получить ур-ные изотермы адсорбции Фрейндлиха: $\theta \approx A c^{1/m}$, где A и m — постоянные, зависящие от темп-ры, $m > 1$. На поверхности с равномерным распределением участков по теплотам Х. [т. е. $n_Q = \text{const}$ или $Q = Q_0 (1 - \alpha \theta)$, где Q_0 — теплота адсорбции при $\theta = 0$, α — константа] имеет место изотерма адсорбции Темкина $\theta = A_1 + A_2 \ln C$, где A_1 и A_2 — постоянные. Кинетич. изотерма Х. при экспоненциальном распределении участков по E_a (т. е. $n_E = n_0 e^{-\beta E}$) получила название ур-ния Бенхем-Барта, $\theta \approx A t^{1/m}$, а для поверхности с равномерным распределением активных центров по E_a [т. е. $E = E_0 (1 + \beta \theta)$] — ур-ния Рогинского — Зельдовича, $\theta = A \ln \left(\frac{t}{t_0} + 1 \right)$, где A и t_0 — постоянные.

Отклонения от ур-ний (1) и (3) могут быть обусловлены не только неоднородностью поверхности, но и проявлением сил отталкивания между хемосорбированными молекулами или взаимодействия между ними за счет электронного газа хемосорбента. Для доказательства биографич. неоднородности поэтому нужно применять дополнительные экспериментальные методы, напр. дифференциальный изотопный метод Рогинского — Кейер. Если на поверхности хемосорбировать последовательно порции молекул разного изотопного состава (напр., сначала H_2 , а затем D_2), то при неоднородности по E_a первая порция займет участки с малыми E_a , а вторая с большими E_a . Малым E_a часто соответствуют большие Q и наоборот. Поэтому при десорбции сначала будут десорбироваться молекулы с малыми E_g (т. е. обычно с малыми Q), а затем с большими E_g (в нашем примере сначала D_2 , затем H_2). При однородной поверхности все десорбированные молекулы будут иметь один и тот же изотопный состав. По Х. H_2 и D_2 была доказана неоднородность поверхности активного угля, Ni и ZnO. Однако часто оказывается, что энергии активации Х. близки к нулю. Тогда приходится пользоваться другими методами доказательства неоднородности, напр. изучением кинетики изотопного обмена, десорбции после частичного изотопного обмена и др.

Большие успехи в изучении Х. достигнуты в последнее время благодаря применению новейших физико-химич. методов исследования. Напр., изучение Х. на металлич. пленках (Ni, Pt), полученных в ультравакууме (10^{-9} — 10^{-11} мм), показало, что такие пленки обладают большой ненасыщенностью. Молекулы H_2 , O_2 и других газов хемосорбируются на них без энергии активации. Малые значения дипольного момента этих хемосорбированных слоев, обнаруживаемые измерениями работы выхода электронов, указывают на образование ковалентной связи. Вероятно, в ней участвуют d -электроны металлов. В присутствии загрязнений может наблюдаться энергия активации за счет химич. реакции адсорбата (H_2 , O_2) с этими загрязнениями. Энергия активации при Х. на металлах может указывать также на растворение газа в поверхностном слое. Изучение хемосорбированных слоев на металлах методами дифракции медленных электронов, эмиссионного электронного и ионного проекторов показало в ряде случаев кристаллохимич. соответствие структуры хемосорбированного слоя и объема металла и резкую зависимость структуры хемосорбированного слоя и величины Х. от кристаллографич. индекса грани. Напротив, при адсорбции O_2 и J_2 на Ge было обнаружено отличие структуры хемосорбированного слоя от объема адсорбента.

Изучение изменений электропроводности и работы выхода при Х. на полупроводниках (O_2 на ZnO), а также электронного парамагнитного резонанса, показало наличие электронных переходов и образование заряженных форм (O_2^+ , O_2^- , O^-). В энергию активации Х. при этом входит энергия переноса электрона. Активными центрами на многих окислах и солях служат поверхностные координационно-ненасыщенные ионы металла. Х. на них протекает с образованием координационной связи, как в *комплексных соединениях*, причем хемосорбирующаяся молекула играет роль лиганда и размещается в анионной вакансии на поверхности. Энергия активации такой Х. близка к нулю. Изменения химич. связи в хемосорбированных молекулах обнаруживаются методами инфракрасной, ультрафиолетовой и видимой спектроскопии, электронного и ядерного магнитного резонанса.

Лит.: Треппел Б., Хемосорбция, пер. с англ., М., 1958; Рогинский С. З., Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, М., 1948; Катализ. Новые физические методы исследования, пер. с англ., М., 1964; The role of the adsorbed state in heterogeneous catalysis, Disc. Faraday Soc., 1966, № 41. О. В. Крылов.

ХЕНОПОДИЕВОЕ МАСЛО — см. *Противогельминтные препараты*.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. Содержание:

Квантовая природа Х. с.	627
Валентные связи. Полярность связей. Кратные связи	630
Невалентная «орбитальная» связь	632
Координационная связь	634
Методы исследования Х. с.	636

Химическая связь — взаимодействие двух или нескольких атомов, обуславливающее образование химически устойчивой многоатомной системы (молекулы, радикала, молекулярного иона, комплекса, кристалла, хемосорбированного состояния на поверхности и др.). Это определение Х. с. не является строгим, ибо без дополнительных разъяснений непонятно, в каком случае систему следует признать химически устойчивой. Энергии связей в этом отношении недостаточно показательны: для Х. с. они меняются в широких пределах от нескольких *ккал/моль* до нескольких сотен *ккал/моль* и могут оказаться меньше энергии межмолекулярных взаимодействий, достигающих величин порядка 20 *ккал/моль*, или энергии водородной связи, меняющейся в пределах 1—8 *ккал/моль* (ср. с энергией реакции $ClO_2 \rightarrow Cl + O_2$, равной 4 *ккал/моль*). Длины связей сами по себе также не могут служить достаточно надежной их характеристикой. Наиболее глубокое отличие Х. с. от, напр., межмолекулярной заключается в том, что образование Х. с. сопровождается существованием перестройкой электронных оболочек связывающихся атомов, в то время как при межмолекулярном взаимодействии атомные группы в основном сохраняют индивидуальную электронную структуру и микросвойства. Это отличие проявляется не столько в энергии связей, сколько в ряде других физич. и химич. (спектроскопич., магнитных, электр. и др.) свойствах системы, к-рые более чувствительны к происхождению связи и по совокупности составляют экспериментальный критерий ее проявления. Отсюда видно, что Х. с. неразрывно связана с электронным строением и всеми свойствами молекулярной системы.

Квантовая природа химической связи. В. Гайтлер и Ф. Лондон в 1927 впервые объяснили происхождение гомеополарной связи в молекуле водорода на основе квантовой механики. Их работа заложила основы учения об электронном строении молекул и Х. с.

В молекуле водорода, содержащей два протона a и b и два электрона 1 и 2, введем обозначения расстояний так, как это показано на рис. 1. Тогда ур-ние Шредингера (см. *Квантовая механика*) для этой молекулы в приближении, когда можно пренебречь движением тяжелых ядер по срав-

нению с электронами, приобретает вид:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) - e^2 \left(\frac{1}{r_{1a}} + \frac{1}{r_{1b}} + \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{2b}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right) \right] \psi = E\psi \quad (1)$$

Приближенное решение этого ур-ния можно получить след. образом. Предположим сначала, что атомы водорода раз-

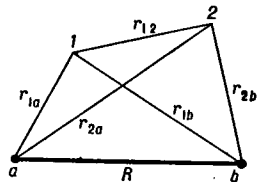


Рис. 1. Обозначение расстояний между электронами и ядрами в молекуле водорода.

несены на очень большое расстояние R , так что их взаимодействием между собой можно пренебречь. Тогда каждый электрон движется лишь в поле одного протона, и состояние системы может быть описано при помощи волновых функций ψ_a и ψ_b , каждое из к-рых является решением ур-ния Шредингера для основного состояния соответствующего атома водорода с энергией E_0 . Полная энергия системы будет равна $2E_0$, а ее волновая функция равна произведению ψ_a на ψ_b , т. е.

$$\psi_a(1) \cdot \psi_b(2) \text{ или } \psi_a(2) \cdot \psi_b(1)$$

где посредством 1 и 2 кратко обозначены координаты электронов 1 и 2. Эти два произведения здесь полностью эквивалентны, ибо совершенно безразлично, какой из двух электронов будет находиться у ядра a и какой у b .

Однако из квантовой механики известно, что с учетом собственного момента количества движения электрона (спина) в силу принципа Паули волновая функция системы электронов должна быть антисимметричной по отношению к перестановке координат (пространственных и спиновых) двух электронов, т. е. менять знак на обратный при такой перестановке. Приведенные выше два произведения ψ_a на ψ_b в отдельности не отвечают этому требованию, но из них можно составить такие линейные комбинации, к-рые в сочетании с соответствующими спиновыми функциями удовлетворяют необходимым условиям антисимметрии. Ими будут

$$\begin{aligned} \psi_+ &= N_+ [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] \\ \psi_- &= N_- [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)] \end{aligned} \quad (2)$$

где N_+ и N_- — константы нормировки. При этом функции ψ_+ соответствует состояние двух электронов с антипараллельными спинами (синглетное состояние), а функции ψ_- — с параллельными спинами (триплетное состояние).

При сближении атомов водорода функции (2) не являются более точными решениями задачи. Полагая, что в нек-ром (нулевом) приближении они все же описывают состояние взаимодействующих атомов водорода, мы можем с их помощью вычислить приближенные значения энергии системы. Для этого подставим поочередно функции ψ_+ и ψ_- в ур-ние Шредингера (1), умножим его слева на ψ_+^* (и соответственно на ψ_-^*) и интегрируем по координатам двух электронов. В итоге для двух функций (2) получаем два значения энергии:

$$E_+ = 2E_0 + \frac{K + A}{1 + S}, \quad E_- = 2E_0 + \frac{K - A}{1 - S} \quad (3)$$

где S — т. наз. интеграл перекрытия волновых функций разных атомов ($S = \int \psi_a(1) \cdot \psi_b(1) d\tau$), K — т. наз. кулоновский и A — обменный интегралы:

$$\begin{aligned} K &= \frac{e^2}{R} + e^2 \iint \frac{|\psi_a(1)|^2 |\psi_b(2)|^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 - \\ &- e^2 \int \frac{|\psi_a(1)|^2}{r_{1b}} d\tau_1 - e^2 \int \frac{|\psi_b(2)|^2}{r_{2a}} d\tau_2 \\ A &= e^2 \iint \psi_a^*(1) \psi_b^*(1) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} \right) \psi_a(2) \psi_b(2) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (4)$$

На рис. 2 приведены вычисленные по формулам (3) зависимости E_+ и E_- от межядерного расстояния R в молекуле. Из него видно, что понижение энергии системы по сравнению с энергией $2E_0$ не взаимодействующих атомов, т. е. образование Х. с., происходит только в состоянии с энергией E_+ , описываемом волновой функцией ψ_+ , к-рой соответствуют антипараллельные спины двух электронов. В состоянии с энергией E_- , соответствующем параллельным спинам электронов, притяжения между атомами не возникает. При межядерном расстоянии R_0 молекула в состоянии ψ_+ имеет минимум, глубину к-рого D можно сопоставить с энергией связи в молекуле H_2 . Полученные численные значения $R_0 = 0,87 \cdot 10^{-8}$ см и $D = 72,4$ *ккал/моль* заметно отличаются от экспериментальных данных ($R_0 = 0,74 \cdot 10^{-8}$ см, $D = 109$ *ккал/моль*), что объясняется грубостью приближе-

вия, в к-ром волновые функции (2), верные для бесконечно большого R , считаются правильными и для конечных R . Последующими усовершенствованиями методов расчета удалось достигнуть для молекулы водорода полного согласия теоретич. результатов с экспериментальными.

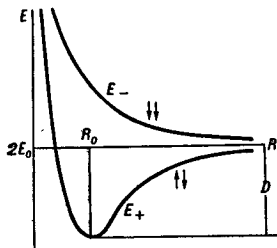


Рис. 2. Зависимость энергии взаимодействия двух атомов водорода от межъядерного расстояния.

Анализ выражения для энергии молекулы водорода (3) показывает, что возникновение Х. с. в состоянии с энергией E_+ (антипараллельные спины) и ее отсутствие в состоянии E_- (параллельные спины) в принятом приближении объясняется наличием в них обменного интеграла A , к-рый в рассматриваемом случае отрицателен. Квантово-механич. средняя энергия взаимодействия двух атомов водорода в молекуле дается вторыми членами выражений (3), и ее деление на кулоновскую и обменную части позволяет наглядно выделить классич. и квантово-механич. черты Х. с. Кулоновский интеграл K выделяет т. н. классич. часть взаимодействия и допускает наглядное толкование. Действительно, первый член в выражении (4) для K дает энергию отталкивания протонов, второй — отталкивание электронов $|\psi|^2$ характеризует распределение плотности электронного облака, см. *Квантовая механика*, а третий и четвертый — энергии притяжения первого электрона ко второму протону и второго электрона к первому протону. Что касается обменного интеграла A , то он содержит произведение $\psi_a\psi_b$, которые, в отличие от $|\psi|^2$, не допускают наглядного толкования. Происхождение этой части энергии взаимодействия между атомами связано с волновыми свойствами электрона, к-рые вместе с требованием антисимметрии волновой функции по отношению к перестановке координат электронов, вытекающим из неразличимости частиц (принцип Паули), приводят к тому, что в состоянии с антипараллельными спинами плотность электронного облака между протонами увеличивается, усиливая стягивающее, экранирующее действие электронов на протоны и, следовательно, притяжение между атомами. Наоборот, при параллельных спинах симметрия координатной функции такова, что плотность электронного облака в пространстве между протонами уменьшается, что увеличивает отталкивание между атомами.

Необходимо подчеркнуть, что выражение (5) для обменного интеграла A появляется лишь в результате приближенного решения задачи. При точном ее решении волновая функция системы не дает возможности выделить из энергии ее обменную часть. В этом отношении характерен пример системы H_2^+ , в к-рой Х. с. осуществляется всего одним электроном и, следовательно, нет обменного взаимодействия и неприменимо понятие неразличимости частиц. Отсюда видно, что для объяснения происхождения Х. с. не требуется введения новых «обменных» сил; единственными силами взаимодействия являются электростатич. силы притяжения и отталкивания между электронами, операторы к-рых фигурируют в исходном ур-нии Шредингера (1) для молекулы водорода. Заметим также, что появление связи лишь в случае состояния с антипараллельными спинами не означает, что оно обязано непосредственному взаимодействию спинов. Последнее очень мало; спиновое состояние здесь служит внешним указателем орбитального состояния электронов.

Таким образом, Х. с. имеет квантовую природу, воз-

никая в результате электростатич. взаимодействия электронов и ядер, описываемого квантово-механически. Это описание довольно сложно, т. к. ур-ние Шредингера не допускает точного решения для числа частиц больше двух. Поиски приближенных методов решения этого ур-ния для молекулярных систем являются одной из задач квантовой химии. С учетом достижений этой области науки практически приемлемым является описание электронного строения на основе т. н. одноэлектронного приближения, в к-ром предполагается, что каждый электрон движется независимо в нек-ром среднем поле, созданном остальными электронами и ядрами. Соответствующее ему состояние, описываемое одноэлектронной ψ -функцией, носит название орбитали (или орбиты), а метод расчета в целом называется методом молекулярных орбит (МО) (см. *Квантовая химия*). По электронному строению и свойствам можно различать три главных вида связей: валентные, невалентные «орбитальные» и координационные. Резкой границы между этими видами связи нет и в этом смысле такая классификация носит условный характер (условны также названия этих видов связи, особенно второго). В химич. литературе иногда пользуются классификацией связей по происхождению электронов связи, напр.: валентные, донорно-акцепторные и др.; оно может не совпадать с классификацией по электронному строению (см. ниже) и в принципе не может считаться правильным.

Валентные связи. Полярность связей. Кратные связи. Валентные связи реализуются гл. обр. в соединениях, к к-рым приложимы правила классич. валентной химии. В таких соединениях каждый из соединяющихся атомов предоставляет для образования Х. с. один неспаренный электрон, к-рый вместе с неспаренным электроном другого атома образует двухэлектронную связь, аналогичную связи в молекуле H_2 . Если один атом образует несколько валентных связей, то оси орбит его неспаренных электронов должны быть направлены вдоль связей, под определенными углами друг к другу, в соответствии с реально наблюдаемым в данном соединении валентными углами. Если среди исходных s -, p -, d - и т. д. орбит свободного атома таких орбит нет, то они образуются при возникновении Х. с. в результате т. н. гибризации атомных орбит. Последняя основана на том, что при образовании соединения сферич. симметрия свободного атома нарушается, вследствие чего классификация одноэлектронных состояний по квантовому числу l более не сохраняется. Типичным примером может служить молекула метана CH_4 . В свободном состоянии атом углерода содержит четыре валентных электрона в конфигурации $(2s)^2(2p)^2$, орбиты к-рых при образовании CH_4 превращаются в гибридные sp^3 -орбиты, направленные тетраэдрически под углами $108^\circ 28'$ друг к другу. Орбиты этих 4 электронов и образуют связи C—H.

Существенным ограничением возможности описания, основанном на представлении о валентных связях между парами атомов, является условие, чтобы число электронов связей равнялось удвоенному числу связей и чтобы все эти электроны в основном состоянии были спарены. Его следствием является т. наз. «характеристичность» связей, т. е. сохранение связи между определенными атомами приблизительно неизменных свойств (энергии, длины, частоты колебаний и др.) при переходе от одного соединения к другому. С этой характеристичностью связана аддитивность свойств по связям (напр., энергии связей). К соединениям с валентными связями относятся прежде всего соединения углерода без сопряжения связей и большинство соединений элементов первых периодов, образованных лишь за счет s - и p -орбит

атомов (кроме нек-рых простых соединений легких элементов, напр. NO, в молекуле к-рой число электронов связи нечетно, или O₂, в к-рой они неспарены). С другой стороны, валентные связи возможны и в нек-рых соединениях тяжелых элементов, напр. SnR₄ (где R — одновалентный радикал или галоген).

Представление о локализованных связях относится не к самим электронам, к-рые вследствие неразличимости невозможно распределить по определенным связям, а к одноэлектронным орбитам, представляемым ортогональными по связям ψ -функциями. В отношении последних необходимо отметить, что описанные выше представления о двухэлектронных связях с участием простых гибридных орбит, развитые в начале 30-х гг. Полингом и Слэтером, в настоящее время могут рассматриваться как упрощенное наглядное введение к задаче о валентных связях. Более строгое решение этой задачи получено в последние годы в работах Ленард-Джонса с сотр. на основе представлений о т. н. эквивалентных орбитах, в к-рых более полно учитывается взаимодействие между электронами. При помощи этого метода было показано, что при достаточно точном описании полная энергия связи может быть представлена как сумма энергий отдельных валентных связей, и что взаимодействие между связями в рассматриваемых соединениях мало по сравнению со взаимодействием между атомами на каждой валентной связи. Тем самым введенные интуитивно и широко распространенные в химии представления о валентных связях (изображаемых валентным штрихом) для этого класса соединений получили теоретич. обоснование.

Одной из существенных характеристик валентной связи является ее полярность. Волновую функцию валентной связи между атомами А и В по схеме метода МО можно записать в виде: $\psi = N(\psi_A + \lambda\psi_B)$, где ψ_A и ψ_B — одноэлектронные гибридные орбиты атомов А и В, N — константа нормировки. Тогда параметр λ характеризует асимметрию в распределении электронного облака вдоль связи и, следовательно, полярность связи А—В. При $\lambda=1$ электронное облако представлено функциями ψ_A и ψ_B с одинаковым весом и связь неполярна. Такую связь называют чисто ковалентной. При $\lambda=0$ двухэлектронное облако связи полностью перетянуто на атом А, к-рый получает дополнительно полный электронный заряд, а В его теряет. Такую связь называют чисто ионной. При $0 < \lambda < 1$ связь частично ионная, а при $\lambda > 1$ полярность связи меняет направление на противоположное. Чисто ковалентные связи встречаются довольно часто (напр., связи между одинаковыми атомами); близкой к чисто ионной можно считать связь в кристалле NaCl. У двухатомных молекул полярная связь является причиной появления дипольного момента.

По симметрии распределения электронного облака связи по отношению к линии связи различают σ -, π -, δ - и т. д. связи (см. Сигма-связь и пи-связь); σ -связь образуется за счет перекрывания атомных орбит симметрично вдоль линии связи (рис. 3). Симметричное распределение электронного облака связи по отношению к плоскости, проходящей через линию связи, представляет π -связь (рис. 4). Более редким является случай δ -связи (рис. 5), облако к-рой имеет две



Рис. 3. σ -связь между двумя атомами, образуемая р-орбитами.

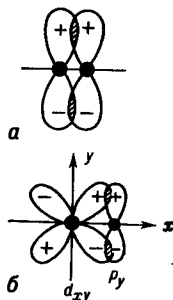


Рис. 4. π -связи: а) $p_\pi - p_\pi$; б) $d_\pi - p_\pi$.

плоскости симметрии, проходящие через линию связи. Другие более сложные типы связей не встречаются в реальных соединениях. Из рисунков 3—5 видно, что наибольшее перекрывание с образованием наиболее прочной связи, достигается в случае σ -связи. Менее прочной оказывается π -связь и совсем слабой — δ -связь. Между двумя атомами возможна только одна

σ -связь, но наряду с ней между теми же атомами могут быть π - и δ -связи; так образуются кратные связи (см. Двойная связь, Тройная связь). Примером двойной межуглеродной связи может служить связь в этилене, к-рая складывается из одной σ -связи и одной π -связи (см. рис. 4); тройная связь $C \equiv C$ в ацетилене — из одной σ -связи и двух π -связей, расположенных в двух взаимно-перпендикулярных плоскостях, пересекающихся по линии связи. δ -Связь осуществляется в предполагаемом двуядерном Cu—Cu-комплексе моногидрата ацетата меди.

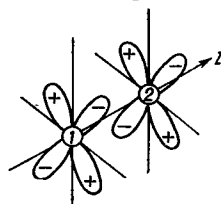


Рис. 5. δ -связь между двумя d_{xy} -состояниями (ось Z проходит через линию связи).

Существование кратных связей косвенно подтверждается экспериментальными данными по укорочению их длин и увеличению энергии связи. Однако возможность их представления в виде сочетания простых связей σ - и π -типа в случае многоэлектронной системы, строго говоря, остается недоказанным. Более того, по указанному выше методу эквивалентных орбит, двойная связь в этилене имеет вид двух изогнутых связей, эквивалентных между собой; при этом каждый углерод образует четыре тетраэдрические валентные связи, вполне аналогичные связям в метане (рис. 6). Точно так же тройная связь в ацетилене представляется в виде трех эквивалентных изогнутых связей тетраэдрич. типа. Описание по методу эквивалентных орбит является в принципе более точным, чем простое одноэлектронное приближение.



Рис. 6. Двойная связь в этилене по методу эквивалентных орбит.

Невалентная «орбитальная» связь. Так можно условно назвать связи, к-рые, в отличие от валентных, не поддаются описанию посредством одноэлектронных функций, локализованных преим. в пространстве между определенными парами соседних атомов и занятых двумя электронами. В соединениях с такими связями электроны рассредоточены (делокализованы) вдоль всей системы (или части ее, охватывающей много атомов) уже в нулевом одноэлектронном приближении (орбитальную связь в больших системах иногда называют металлической). При этом возможны такие одноэлектронные состояния МО, для к-рых энергия меньше энергий соответствующих атомных состояний; в этих состояниях взаимодействие между атомами системы носит характер притяжения между ними и соответствующая МО называется связывающей. В других состояниях энергия выше атомных и МО называются разрыхляющими. Возможны также несвязывающие МО, на к-рых электроны не вносят вклада в энергию связи в системе, такие орбиты чаще всего остаются чисто атомными. Если в системе заполнены электронами только связывающие орбиты (или больше связывающих орбит, чем разрыхляющих), то такая система химически устойчива — между ее атомами существует Х. с. В отличие от валентных соединений, при этом нельзя выделить отдельные связи, попарно соединяющие соседние между собой атомы. Т. обр., хотя атомы связаны между собой в устойчивую систему, между ними не существует классически понимаемых Х. с.; в таких системах связь носит невалентный, орбитальный характер.

В соединениях с орбитальной связью, в отличие от валентных, не обнаруживается аддитивности свойств по связям (дипольного момента, поляризуемости и т. д.). Поэтому к ним относят прежде всего широкий класс систем (молекул, радикалов и ионов) с сопряженными связями, а также металлы. Далее к ним относят соединения, в к-рых не соблюдаются стехиометрич. соотношения по валентности, такие, как B₂H₆, NO, O₂ и др. Наличие орбитальной связи в циклич. системах определяет их т. наз. ароматичность (см. Ароматические системы). Разумеется, возможны слу-

чи, особенно в сложных органич. соединениях, когда наряду с орбитальной в части соединения фигурируют и валентные связи. В общем случае к невалентным, орбитальным можно отнести и связи в т. наз. *комплексных соединениях*. Однако ввиду их особенностей их целесообразно отнести к самостоятельному классу координационных Х. с. (см. ниже).

Физико-химич. свойства соединений с орбитальной связью определяются набором МО. Нек-рые МО системы, удовлетворяя условиям симметрии задачи, в области между соседними атомами могут иметь вид орбиты π -связи для соответствующей двухатомной системы. В этом случае состояние называют молекулярным π -состоянием (орбитой). Аналогично можно ввести молекулярную σ -орбиту. Такие орбиты особенно наглядны для плоских систем с сопряжением. Так, для молекулы бензола все ориентированные перпендикулярно плоскости молекулы p_z -орбиты атомов углерода участвуют в образовании единой сопряженной системы молекулярных π -орбит, электронное облако к-рых симметрично относительно плоскости молекулы и, следовательно, в области, между соседними атомами углерода имеют вид облака π -связей. В таких молекулах σ -связи между атомами обычно предполагают локализованными валентными, образованными sp^2 гибридными орбитами углерода. Нередки случаи, когда одна и та же МО системы для одной пары атомов является σ -орбитой, а для другой π -орбитой. В этом случае МО является смешанной σ - π -орбитой.

Энергия орбитальной связи определяется приближенно как разность между выигрышем (уменьшением) энергии на связывающих орбитах и ее проигрышем (увеличением) на разрыхляющих. Поэтому, зная примерное относительное расположение МО системы, можно сделать ряд важных заключений об ее свойствах и химич. поведении.

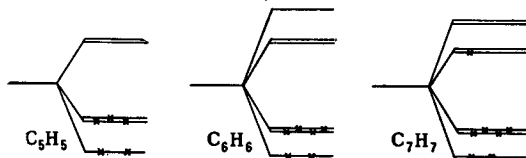


Рис. 7. Схемы молекулярных орбит в сопряженных циклах C_6H_6 , $C_6H_6^+$ и C_7H_7 .

На рис. 7 показаны схемы расположения МО в сопряженных циклах C_6H_6 , $C_6H_6^+$ и C_7H_7 . Во всех трех системах имеется по две связывающие орбиты, из к-рых одна невырождена и одна двукратно вырождена, а остальные — разрыхляющие (речь идет о МО, образованных как линейные комбинации углеродных p_z -орбит). Эти орбиты заселяются в случае C_6H_6 пятью электронами, $C_6H_6^+$ — шестью и C_7H_7 — семью. Как видно из схем, в C_6H_6 связывающие орбиты незаполнены на один электрон, полностью заполнены в $C_6H_6^+$, а в C_7H_7 один электрон занимает разрыхляющую орбиту. Так как разрыхляющий электрон уменьшает энергию связи, его снятие должно увеличить устойчивость системы. Точно так же устойчивость C_6H_6 должна возрасти при добавлении к ней одного электрона на связывающую орбиту. Отсюда следует, что наиболее устойчивыми состояниями этих систем будут $C_6H_6^+$, C_6H_6 и $C_7H_7^+$. Экспериментальные данные полностью подтверждают этот вывод, причем возможность существования устойчивого катиона тропиля $C_7H_7^+$ была предсказана теоретически задолго до того, как он был синтезирован.

Стремление описать соединения с молекулярной связью на основе представлений о валентности породило т. н. метод наложения валентных структур или *Резонанса теории*. При использовании этого метода как расчетного (т. е. при представлении полной волновой функции в виде суммы волновых функций отдельных структур) он может оказаться весьма эффективным, так как увеличение количества базисных функций в расчетах по вариационному принципу существенно улучшает результаты.

Координационная связь. Отличительной особенностью координационных связей является наличие центрального атома в координированных вокруг него лигандов, а также участие в связи d (или f)-орбит центрального атома. Координационные связи также являются невалентными, орбитальными, т. к. они не могут быть описаны одноэлектронными функциями, локализованными между парами атомов и занятыми двумя спаренными электронами (хотя бы в нулевом приближении). Однако, в отличие от орбитальных связей, напр. в сопряженных системах, где делокализация связей происходит лишь вдоль одного направления (одной линии связей), в координационной связи оно носит объемный, «трехмерный» характер, что обусловлено участием в связи d -или f -орбит, к-рые объединяют все связи центрального атома и лигандов воедино. Это существенно влияет на свойства координационных соединений и служит основанием их выделения в самостоятельный класс соединений.

В классич. понимании координационная связь ассоциировалась с т. н. донорно-акцепторной связью, образуемой между частицами, не имеющими неспаренных электронов. Но такое представление о координационной связи не всегда соответствует электронному строению и свойствам соединений. Так, ион NH_4^+ рассматривают как возникший в результате донорно-акцепторной связи между молекулой NH_3 и протоном; но по электронному строению NH_4^+ не отличается от CH_4 . Эти системы также аналогичны между собой по свойствам (если не считать тех, к-рые связаны с наличием заряда у NH_4^+) и не имеют ничего общего со свойствами координационных соединений. Отсюда следует, что NH_4^+ является валентным соединением. Точно так же $NH_3 \cdot BF_3$ с двухэлектронной связью $N-B$ относится к валентным соединениям типа CH_3-SiH_3 , а не к координационным. Донорно-акцепторный характер связи существует лишь при исследовании генеалогии электронов связи, а не действительных свойств соединений.

К координационным относятся, прежде всего, комплексные и нек-рые металлоорганич. соединения. Однако понятие координационной связи значительно шире, включая связи в ряде кристаллов, к-рые не относятся к комплексным, а также связи в нек-рых сплавах, твердых р-рах и связи при хемосорбции на поверхности твердого тела.

Участие d (или f)-орбит центрального атома в образовании координационных соединений весьма существенно, т. к. оно определяет их главные свойства: цветность, относительную устойчивость, магнитные свойства, ядерно-электронные эффекты и др. Известны две приближенные теории исследования электронного строения координационных соединений: теория кристаллич. поля и теория поля лигандов (метод молекулярных орбит). Первая рассматривает подробно электронные состояния только центрального атома. При этом влияние лигандов обычно аппроксимируется электрич. полем точечных зарядов или диполей, так что состояние центрального атома (или иона) в принципе не отличается от состояния выделенного иона в решетке кристалла. В таком приближении весь эффект

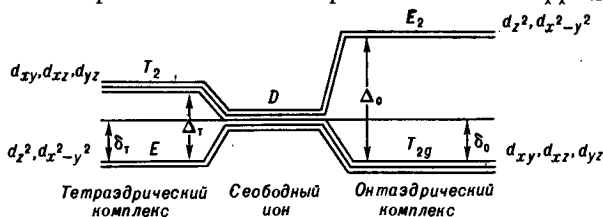


Рис. 8. Расщепление D -терма электронной конфигурации d^1 в поле октаэдрической и тетраэдрической симметрии.

координирования сводится к изменению состояний валентных d - или f -электронов свободного атома (или иона) в электрич. поле, создаваемом лигандами. При этом наиболее существенным оказывается расщепление термов. На рис. 8 схематически показано расщеп-

ление пятикратно вырожденного D -терма свободного атома (или иона), k -рое получается, напр., для электронной конфигурации d^1 иона Ti^{3+} в поле октаэдрич. и тетраэдрич. комплекса. Величина расщепления Δ является основным параметром теории. Разность δ между энергией исходного D -терма и нового основного состояния наз. энергией стабилизации кристаллич. поля. В октаэдрич. поле $\delta_0 = (2/5)\Delta_0$, а в тетраэдрич. $\delta_T = (3/5)\Delta_T$. Величина δ входит вкладаемым в энергию связи в комплексе, чем объясняется характерная зависимость этой энергии от числа d -электронов в системе, проявляющаяся в ряде термодинамич. свойств системы в виде «двугорбовой» зависимости.

Оптич. свойства координационных систем обусловлены электронными переходами между подуровнями расщепления, приводящими к поглощению света в видимой области (определяющей цвет соединения). Магнитные свойства этих систем определяются гл. обр. их спиновым состоянием, k -рое зависит от распределения электронов по подуровням расщепления, т. е. от электронной конфигурации. Оказывается, что для одного и того же числа d -электронов возможны два типа электронных конфигураций — высокоспиновая (спин-свободная) и низкоспиновая (спин-спаренная), в зависимости от соотношения между параметром Δ и величиной t наз. энергии спаривания электронов на одной орбите.

Для ряда случаев два типа конфигураций приводят к двум значениям полного спина n , следовательно, к двум различным в магнитном отношении системам. Так, трехвалентный кобальт образует парамагнитный комплекс $[CoF_6]^{3-}$ (с магнитным моментом, соответствующим полному спину $S=2$) и диамагнитный комплекс $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. По прежним представлениям (Поллинг), первый из этих комплексов считался ионным, второй — ковалентным, и их магнитное поведение служило критерием типа связи. Эти представления в нек-рых случаях полезны для ориентировки, хотя для общего случая они не приемлемы, ибо магнитное поведение не связано непосредственно с ионностью соединения.

В более точной теории поля лигандов, k -рая в сущности сводится к применению метода МО к координационным соединениям, основные результаты теории кристаллич. поля остаются неизменными, но они получают более точную количественную трактовку. В этом приближении значение участия d (или f)-орбит центрального атома в образовании координационной связи не уменьшается, но эти орбиты не трактуются более как чисто атомные, а рассматриваются как молекулярные, охватывающие также все лиганды. Здесь более полно учитывается делокализованный орбитальный характер связей центрального атома с лигандами, экспериментально проявляющийся в том, что наблюдаемые характеристики каждой связи центральный атом — лиганд существенно зависят от всех остальных связей (отсутствие характеристичности связей).

На примере, приведенном на рис. 8, видно, что электронные термы в (общем случае — часть электронных термов) центрального иона в кристаллич. поле остаются вырожденными. Для координационных систем это обстоятельство является общим правилом, обязанным сочетанию высокой емкости d -орбит (10 электронов) или f -орбит (14 электронов) с высокой симметрией координации лигандов. С другой стороны, при наличии вырождения имеет место т. н. эффект Яна—Теллера, разнообразное проявление k -рого связано с отсутствием минимума энергии (устойчивости) системы в конфигурации максимальной симметрии. Одно из непосредственных проявлений эффекта — статич. искажение пространственной конфигурации лигандов, k -рые наблюдаются, напр., в виде соответствующего искажения кристаллич. структуры координационного соединения. Наиболее интересны динамич. проявления эффекта Яна—Теллера, когда условия симметрии таковы, что координационная система имеет несколько эквивалентных искаженных равновесных конфигураций, разделенных потенциа-

льным барьером, и совершает переходы из одной конфигурации в другую (заторможенные движения).

Методы исследования $X. c.$ В настоящее время невозможно чисто теоретическое (из-за математических трудностей) или чисто экспериментальное решение проблемы электронного строения многоатомных систем, в том числе задачи о $X. c.$ в них. Изучение этой проблемы должно вестись на основе сочетания теоретич. и экспериментальных методов. Из экспериментальных существуют такие источники информации, в k -рых наиболее непосредственно отражается распределение электронной ψ -функции в системе. К ним относятся прежде всего оптич. спектроскопия и радиоскопия, в частности информация по тонкой, сверхтонкой и суперсверхтонкой структуре спектров электронного и ядерного магнитного и квадрупольного резонанса, а также метод ядерного гамма-резонанса (*Мёсбауэра эффект*).

Лит.: В е с е л о в М. Г., Элементарная квантовая теория атомов и молекул, 2 изд., М., 1962; Коу л с о н Ч., Валентность, пер. с англ., М., 1965; С л а т е р Дж., Электронная структура молекул, пер. с англ., М., 1965; Р ю д е н б е р г К., Физическая природа химической связи, пер. с англ., М., 1964; В е р с у к е р И. Б., А б л о в А. В., Химическая связь в комплексных соединениях, Кишинев, 1962; Б а л ь х а у з е н К., Введение в теорию поля лигандов, пер. с англ., М., 1964; В о л ь к е н ш т е й н М. В., Строение и физические свойства молекул, М.—Л., 1955; Е л ь я ш е в и ч М. А., Атомная и молекулярная спектроскопия, М., 1962; К о н д р а т ь е в В. Н., Структура атомов и молекул, 2 изд., М., 1959; Г л е с т о н С., Теоретическая химия, пер. с англ., М., 1950; П а у л и н г Л., Природа химической связи, пер. с англ., М.—Л., 1947; С ы р к и н Я. К., Д ы т к и н а М. Е., Химическая связь и строение молекул, М.—Л., 1946; С п а й с Дж., Химическая связь и строение, пер. с англ., М., 1966; Ш у с т о р о в и ч Е. М., Природа химической связи, М., 1963; Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и строение к электрону. Справочник, М., 1962; С о к о л о в Н. Д., Состояние и некоторые задачи теории электронных оболочек молекул, Усп. химии, 1963, 32, вып. 8, 967; В е р с у к е р И. Б., Внутренняя асимметрия и заторможенные движения в комплексных соединениях, Теор. и эксперимент. химия, 1965, 1, вып. 1, 5.

И. В. Версукер.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА — наука, пограничная между химией и новыми разделами физики, возникшими в первые тридцать лет 20 в. (квантовая механика, электронная теория атомов и молекул). Задачей $X. ф.$ является применение теоретических и экспериментальных методов этой новой физики к химич. проблемам, а именно к вопросам строения и превращения веществ. Основными разделами $X. ф.$, установившимися еще в 20—30-х гг., являются: 1) Строение электронной оболочки атома (в связи с периодич. законом Д. И. Менделеева). 2) Квантово-механ. природа валентности, химич. сил и сил межмолекулярного сцепления. 3) Строение молекул, их геометрия, электрические, магнитные и оптич. свойства. 4) Строение и свойства кристаллов, жидкостей, растворов, адсорбционных слоев, сольватация ионов. 5) Динамика молекул, молекулярные спектры, молекулярные константы, возбуждение атомов и молекул, обмен энергий при соударении частиц (атомов, ионов, молекул). 6) Современная химич. кинетика — природа элементарных химич. актов, происходящих под действием тепла, квантов света, электронного удара; свойства свободных радикалов, возбужденных молекул и других лабильных частиц; природа химич. активации и квантово-механ. теория реакционной способности различных соединений в связи с их строением; фотохимия, реакции в разрядах, теория горения и взрывов.

С 1913 Н. Бор начал развивать современную электронно-квантовую теорию атома, с помощью k -рой вскоре была вскрыта сущность периодич. закона. В середине 10-х гг. 20 в. В. Коссель и Г. Льюис дали первые качественные представления об электронной природе валентности; квантовая теория валентности начала развиваться в середине 20-х гг. на основе квантовой механики в результате работ В. Гейтлера и Ф. Лондона и др. В это же время Лондон дал квантово-механ. теорию межмолекулярных сил сцепления. В конце 10-х — начале 20-х гг. трудами в основном И. Лейб-

мира, М. Поляны, Я. И. Френкеля и А. Н. Фрумкина были развиты новые представления о природе адсорбционных явлений. В 20-х гг. были заложены основы учения об электронном строении и динамике молекул, о структуре молекулярных спектров, природе элементарных химич. актов и энергии активации. Основную роль в разработке этих вопросов сыграли труды Дж. Франка, В. Н. Кондратьева, А. Н. Теренина, Л. И. Мандельштама и С. Г. Ландсберга, М. Поляны, К. Бонхёффера, В. Рамана и др. Новый этап химич. кинетики, характеризующийся изучением протекания химич. реакций на основе представлений о природе элементарных актов, начался в конце 20-х — начале 30-х гг. в основном в результате трудов М. Боденштейна и его школы, Н. Н. Семенова и его школы, С. Хиншелвуда, Г. Эйринга и Р. Норриша, Ф. О. Райса, А. В. Фроста и др. В 30-х гг. начали развиваться новые представления о механизме катализа (Х. Тейлор, Л. В. Писаржевский, С. З. Рогиновский, А. А. Баландин и др.), о кинетике электродных процессов (М. Поляны, А. Н. Фрумкин, М. Фольмер и А. Эйкен и др.). В это же время электронные и квантово-механич. представления начали применяться в теории строения органич. соединений.

Начиная с 10-х гг. и до настоящего времени развивается теория строения кристаллич. твердых тел, теория строения полимеров, полупроводников. В это же время возникли новые физич. и физико-химич. методы изучения строения и превращения веществ: рентгенографич., электрографич., нейтронографич., масс-спектрографич. анализы; оптические, магнитные, радиоспектроскопич. методы изучения строения молекул; метод меченых атомов применяется к изучению механизма химич. превращений.

Уже в 20-х гг. возникла потребность выделить нек-рые вопросы современной физики и химии в определенную новую научную область с целью постановки задач исследования и подытоживания полученных результатов. Советские физики вначале назвали эту область электронной химией. Под этим названием в 1927 вышла в Советском Союзе одна из первых книг, освещающая рассматриваемый круг вопросов, написанная В. Н. Кондратьевым, Н. Н. Семеновым и Ю. Б. Харитоном. В 1930 эта новая пограничная между физикой и химией область была названа Эйкеном Х. ф. Под таким наименованием вышел написанный им учебник. В 1931 в Советском Союзе был создан первый научно-исследовательский институт химич. физики. Появились новые журналы для печатания работ, посвященных развитию новой науки; в 1928 возник раздел «Б» нем. журнала физич. химии, а в 1933 — амер. журнал химич. физики. Так шел процесс оформления новой научной области. В период возникновения и первоначального развития Х. ф. водораздел между ней и *физической химией* был довольно отчетлив. Классическая физич. химия, начиная со 2-й половины 19 в., сформировалась в совершенно определенную науку, характеризующуюся широким применением термодинамики и молекулярной статистики к ряду химич. явлений. Следует отметить, что термодинамика, классич. молекулярная статистика и электродинамика являлись основными и наиболее успешно развивавшимися разделами физики 2-й половины 19 в. Физич. химия включала след. основные разделы: формальное учение об агрегатных состояниях и явлениях адсорбции, учение о растворах, термохимию и химич. термодинамику, электрохимию, коллоидную химию и в очень узком, и в значительной мере формальном, разрезе химич. кинетику. В основном физич. химия занималась вопросами равновесных состояний и квазиравновесных процессов. Круг вопросов физич. химии был существенно отличен от основных вопросов органич. и неорганич. химии, изучавших преим. строение и реакционную способность химич. соединений.

Х. ф., занимающаяся гл. обр. изучением вопросов строения и превращения веществ методами новой физики, первоначально явно отличалась от физич. химии. Однако с течением времени методы Х. ф. начали широко проникать во многие разделы классической физич. химии, преобразуя последние. В связи с этим учение об агрегатных состояниях и об адсорбции стало терять свой формальный характер и все

более опираться на электронные представления и квантово-механич. теорию строения вещества. В термодинамич. расчеты начали вводиться динамич. характеристики молекул, что наряду с применением общих квантовых представлений к термодинамике привело к гораздо более четкой трактовке термодинамич. величин и, в ряде случаев, к возможности полного их вычисления; в электрохимии и в учении о коррозии все большее значение стали приобретать чисто кинетич. вопросы, к-рые смогли быть решены только в результате применения методов Х. ф. Химич. кинетика превратилась из узкого, в значительной мере формального, раздела физич. химии в большую самостоятельную область науки, занимающуюся вопросами природы химич. превращения. В процессе развития химич. науки, особенно с конца 30-х гг., происходит все более полное объединение физич. химии и Х. ф., в результате чего разделение пограничной между физикой и химией области на две первоначально методологически различные части становится в нек-рых разделах этой науки все более условным. Одновременно Х. ф. все более глубоко проникает в органич. и неорганич. химию; теоретич. разделы этих наук, особенно трактующие теорию строения и реакционную способность, развиваются в теснейшей связи с Х. ф.

Лит.: Эйкен А., Курс химической физики, пер. [с нем.], вып. 1—3, М.—Л., 1933—35; Кондратьев В. Н., Семенов Н. Н., Харитон Ю. Б., Электронная химия, под ред. А. Ф. Иоффе, М.—Л., 1927; Семенов Н. Н., Ценные реакции, Л., 1934; Иоффе А. Ф., Полупроводники в современной физике, М.—Л., 1954; Фрумкин А. Н. [и др.], Кинетика электродных процессов, М., 1952; Гайтлер В., Элементарная квантовая механика, пер. с англ., М., 1948; Райс Ф. О., Райс К. К., Свободные алифатические радикалы, пер. [с англ.], Л., 1937; Глессстон С., Лейдлер К., Эйринг Г., Теория абсолютных скоростей реакций, пер. с англ., М., 1948; Сыркин Я. К., Дяткина М. Е., Химическая связь и строение молекул, М.—Л., 1946; Кондратьев В. Н., Структура атомов и молекул, 2 изд., М., 1959; его же, Кинетика химических газовых реакций, М., 1958; Семенов Н. Н., О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, 2 изд., М., 1958; Коулсон Ч., Валентность, пер. с англ., М., 1965; Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика, 2 изд., М., 1964, гл. 5; Френкель Я. И., Кинетическая теория жидкости, М.—Л., 1943; Паулинг Л., Природа химической связи, пер. с англ., М., 1947; Веселов М. Г., Элементарная квантовая теория атомов и молекул, 2 изд., М., 1962; Эйринг Г., Уолтер Д., Кимбалл Д., Квантовая химия, пер. с англ., М., 1948; Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семенов А. Г., Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Новосибирск, 1962; Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г., Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, пер. с англ., М., 1962. Н. Н. Семенов.

ХИМИЧЕСКИ СТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ — материалы, способные противостоять разрушительному действию агрессивных сред и применяемые гл. обр. в химич. пром-сти как конструкционные материалы и защитные покрытия. Х. с. м. делятся на металлические и неметаллические.

Металлические Х. с. м. К ним относятся: сплавы на основе железа с легирующими элементами (хром, никель, марганец и др.), цветные металлы и сплавы на их основе, а также такие конструкционные металлы, как титан, ниобий, цирконий, молибден, тантал и сплавы на их основе.

Коррозионностойкие сплавы на основе железа. К ним относятся хромистые, хромоникелевые, хромомарганцовые, хромоникель-марганцовые стали и стали с др. легирующими элементами (алюминий, молибден, кремний), а также чугуны, легированные кремнием, хромом и др. Сплавы железа, содержащие не менее 12% хрома, имеют повышенную коррозионную стойкость, т. к. хром пассивирует их и способствует сохранению высоких механич. свойств при высоких темп-рах. Введение в хромистые стали кремния усиливает их жаростойкость,

никель улучшает свариваемость и пластичность сплава, медь улучшает стойкость хромоникелевых сталей к серной к-те; добавка титана или ниобия предотвращает межкристаллитную коррозию. В табл. 1 приведены основные коррозионностойкие сплавы на основе железа и области их применения.

Таблица 1. Коррозионностойкие сплавы на основе железа и области их применения *

Марка стали (по ГОСТ)	Область применения
ОХ13, 1Х13, 2Х13, Х14Г14Н	Аппаратура для переработки сернистой нефти. Изделия, подвергающиеся действию слабоагрессивных сред (атмосферные осадки, водные р-ры солей органич. к-т и др.), и детали, подвергающиеся ударным нагрузкам и работающие при темп-ре до 475° (клапаны гидравлич. прессов, предметы домашнего обихода и др.)
Х17, ОХ17Т, Х17АГ14	Оборудование азотнокислотных заводов (абсорбционные башни, теплообменники для горячих нитрозных газов и горячей азотной к-ты, баки и трубопроводы для кислот); сталь ОХ17Т более стойка против межкристаллитной коррозии, сварные соединения из стали Х17АГ14 склонны к межкристаллитной коррозии
Х18СЮ	Трубы пиролизных установок, устойчивые в сероуглеродистых средах
Х28	Аппаратура для р-ров гипохлорита натрия, дымящейся азотной и фосфорной к-т
Х25Т, ОХ18Н10	Коррозионностойкая аппаратура и чехлы к термопарам. Аппаратура для химич. пром-сти, сварные изделия, работающие в агрессивных средах
ОХ18Н10Т, ОХ18Н12Т	Сварные изделия, работающие в средах высокой агрессивности; различные детали, сварная проволока, трубы, теплообменники, роторы и др. Сталь ОХ18Н12Т рекомендуется для сред высокой агрессивности, т. к. она более стойка против межкристаллитной коррозии.
Х18Н9Т, ОХ18Н12Б	Сварная арматура для химич. пром-сти, детали, работающие при темп-ре до 600°, выхлопные коллекторы, газопроводы и др. изделия из листовой и сортовой стали. Сталь ОХ18Н12Б рекомендуется для изделий в средах более высокой агрессивности, т. к. она более стойка против межкристаллитной коррозии
Х18Н12Т	Сварная аппаратура для химич., авиационной и судостроительной пром-сти, трубы, детали выхлопных систем и детали из листовой и сортовой стали, работающие при 600°
Х17М2Т	Аппаратура, устойчивая в уксусной, муравьиной и молочной к-тах
Х17Н13М2Т, ОХ17Н16М3Т Х17Н13М3Т	Аппаратура, устойчивая в сернистой, фосфорной, муравьиной и уксусной к-тах
ОХ23Н28М2Т	Аппаратура, устойчивая в горячих р-рах белильной извести, сульфитных и сульфатных щелоках
ОХ23Н28М3ДЗТ	Для конструкций и изделий, работающих в р-рах серной к-ты концентрация до 20% и темп-ры до 60°, фосфорной к-ты, содержащей фтористые соединения, и др. сред высокой активности
	Для конструкций и изделий, работающих в серной к-те всех концентраций при темп-ре не выше 90°, фосфорной к-те (32—50% Р ₂ О ₅), содержащей фтористые соединения, кремнефтористоводородной к-те (до 25%) при темп-ре до 70°

* Для сталей различных марок приняты след. обозначения: А — азот; Б — ниобий; В — вольфрам; Г — марганец; Д — медь; Е — селен; М — молибден; Н — никель; Р — бор; С — кремний; Т — титан; Ф — ванадий; Х — хром; Ю — алюминий. Знак О указывает, что в стали содержится до 0,08% углерода; знак ОО — до 0,04% углерода. Напр., маркировка стали ОХ23Н28М3ДЗТ означает, что в ней содержится до 0,08% углерода, 23% хрома, 28% никеля, 3% молибдена, 3% меди и до 1% титана.

В последние годы для изготовления химич. аппаратуры применяют стали, низколегированные по никелю. Марки этих сталей и области их применения приведены в табл. 2; в табл. 3 приведены данные о коррозионностойких чугунах.

Таблица 2. Коррозионностойкие сплавы на основе железа, низколегированные по никелю, и области их применения

Марка стали (по ГОСТ)	Область применения
Х17Н2	Аппаратура, устойчивая к различным концентрациям азотной к-ты (до 50—60°), 10%-ной фосфорной к-те, 5%-ной винной и лимонной к-там (до 40°), различным концентрациям карболовой к-ты (до 100°), 50%-ной уксусной к-те (до 40—50°) и др.
1Х21Н5Т	Аппаратура, устойчивая к 55%-ной азотной к-те (до 55°), 15%-ной лимонной к-те (до 60°), 55—65%-ной мочеvine (до 110°), 40%-ному водному р-ру меламина (до 95°), адипиновой к-те, 98%-ной серной к-те (до 50—70°)
ОХ21Н6М2Т	Аппаратура, устойчивая к серной к-те, 15%-ной лимонной к-те (до 60°), 77%-ной технич. фосфорной к-те (до 80°), в произ-ве сульфатной и сульфитной целлюлозы, диметилтерефталата, меламина, а также в морской воде, 70%-ной чистой кипящей уксусной к-те
ОХ17Н5Г9АВ	Аппаратура, применяемая в произ-ве азотной к-ты (до 55°, до 55°), лимонной к-ты (до 15°, до 60°), чистой кипящей уксусной к-ты (40%-ной), адипиновой к-ты, органич. красителей
Х14Г14НЗТ	Аппаратура, обладающая достаточно высокой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях; удовлетворительно сопротивляется межкристаллитной коррозии

Таблица 3. Коррозионностойкие чугуны и области их применения

Название чугуна и его марка	Характеристика и область применения
Никелехромокремнистый	Повышенная жаростойкость, жаропрочность и вязкость
Никелемедистый, никелемеднохромистый	Устойчивы в нек-рых химич. средах, в частности в разб. серной к-те, неустойчивы в азотной к-те; применяются для отливок деталей насосов, фильтров и др., работающих в условиях коррозионного и эрозийного воздействия сред
Хромоникелевый	Устойчив в атмосферных условиях, против эрозийного воздействия; повышенная устойчивость в азотной к-те
Высокохромистый (Х28, Х34)	Не ржавеют в условиях эксплуатации, весьма жаростойки, высоко устойчивы в азотной, конц. серной и фосфорной к-тах, в солевых р-рах, морской воде и др.; применяются для изготовления насосов, труб реакторов, мешалок, арматуры, автоклавов и др.
Высококремнистый (ферросплав) (2233—43С-15 и С-17)	Устойчивы в Н ₂ SO ₄ , HNO ₃ и HCl (на холоду); применяются для изготовления кислотоупорных насосов, реакторов, холодильников и др.
Кремнистомолибденовый (антхлор, МФ-15)	Устойчив в Н ₂ SO ₄ , HNO ₃ ; повышенно устойчив к хлор-иону, в частности устойчив в горячей соляной к-те; применяется при необходимости максимальной химич. устойчивости аппаратуры

Коррозионностойкие цветные металлы и их сплавы. Наибольшее распространение в химич. пром-сти в качестве Х. с. м. нашли след. цветные металлы и сплавы.

С в и н е ц. Устойчив в к-тах: горячей (до 80%) и холодной (до 96%) серной, плавиковой (до 60%),

холодной азотной (выше 80%), фосфорной (до 85%), сернистой, мышьяковистой, хромовой и соляной (до 10%, при невысокой темп-ре); в сухих агрессивных газах (хлор, бром, фтор) при комнатной темп-ре, в сернистом газе (и при повышенной темп-ре), а также в промышленных и атмосферных условиях.

Медь и ее сплавы (бронзы). Устойчивы в неокисляющих минеральных и органич. к-тах (без доступа кислорода), во многих продуктах органич. синтеза, в водных р-рах щелочей, р-рах нейтральных солей и в атмосферных условиях.

Никель и его сплавы. Устойчивы и широко применяются как защитные покрытия (гальванич. покрытия) в пищевой пром-сти, водных р-рах солей, влажной и сухой атмосфере, водных р-рах и расплавах едких щелочей, сухом аммиаке, различных органич. средах (жирных к-тах, феноле, спиртах и др.), хлоре, хлористом водороде при высоких темп-рах, холодных минеральных к-тах, морской воде и др. Никельмолибденовые сплавы (ЭП495 и ЭП496) устойчивы в соляной и фосфорной к-тах всех концентраций и при высоких темп-рах, серной к-те (60%-ной при темп-ре кипения, больше 60% — до 150°), р-рах хлорорганич. производных, уксусной, муравьиной и др. органич. к-тах и при повышенных темп-рах; сплав ЭП375 устойчив в гипохлорите, влажном хлоре и др. хлорсодержащих средах, холодной азотной к-те (до 70%); менее устойчив в HCl и H₂SO₄. Жаростойкость этих сплавов — до 650°. Никельмедные сплавы (монели) устойчивы в фосфорной и органич. кислотах, р-рах солей, аммиаке и р-рах фтористых соединений.

Алюминий и его сплавы. Устойчивы в воде, большинстве слабых кислот и нейтральных р-ров, окисляющих средах (в т. ч. высокой концентрации HNO₃), р-рах сульфатов, нитратов, хроматов, разб. H₂SO₄, олеуме, органич. к-тах, глицерине и др. органич. средах (формальдегиде, бензине), сернистых соединениях, газах, содержащих H₂S и пары серы, пищевых продуктах, продуктах фармацевтич. и парфюмерной пром-сти. Сплав алюминия с кремнием (силумин), помимо сред, указанных выше, применяется также во многих расплавленных нейтральных солях.

Титан и его сплавы. Сплавы титана BT1, BT5, BT6 и BT8 стойки в азотной, уксусной и муравьиной к-тах и влажном хлоре при всех концентрациях (BT1 до 100°, BT5 и BT6 до 400°, BT8 до 500°), в царской водке (BT1 при комнатной темп-ре, остальные до 400—500°), хлороформе, р-рах хлористых солей, разб. соляной к-те (до 3%) и др. при повышенной темп-ре. Сплавы Ti—Zr еще более стойки в указанных средах.

Цирконий и сплавы на его основе. Стойки в тех же средах, что и титан и его сплавы, а также во всех концентрациях соляной (до 100°) и фосфорной (до 60°) к-т, газовых средах (до 400—500°), в расплавленных щелочных металлах (K, Na) до 400°, в расплаве магнезия (до 300°). Более стоек сплав циркония с 1,5% олова (циркаллоу 2).

Ниобий и его сплавы. Ниобий стоек в соляной, азотной, фосфорной и серной к-тах всех концентраций (за исключением высококонцентрированной серной), р-рах солей и большинстве расплавленных металлов. Сплавы ниобия с молибденом, алюминием, никелем и др. обладают еще более высокой антикоррозионной стойкостью.

Неметаллические Х.с.м. Подразделяются на материалы неорганического и органического происхождения.

Х.с.м. неорганического происхождения представляют собой различные соли кремневых и поликремневых к-т, алюмосиликаты, каль-

циевые силикаты или чистый кремнезем с окислами др. элементов. Материалы, в к-рых преобладают неустойчивые кислотные окислы, кислотостойки. Напр., сложные алюмосиликаты стойки во всех минеральных к-тах (за исключением плавиковой). Материалы, в состав к-рых входят основные окислы, — щелочестойки. Напр., портландцементы, состоящие в основном из силикатов кальция, разрушаются минеральными к-тами, но стойки в р-рах едких щелочей. Химич. стойкость материалов зависит также от их структуры. При кристаллич. структуре материала его химич. стойкость выше, чем при аморфной. Напр., кристаллич. SiO₂ стоек в р-рах щелочей, а аморфный — легко растворяется в них. Оценка стойкости неорганич. Х.с.м. производится по потере материала в весе. Неорганич. Х.с.м. подразделяются на природные материалы (горные породы) и искусственные силикатные материалы.

Природные материалы применяют в виде обработанных блоков для изготовления из них гл. обр. крупногабаритных сооружений (башен), работающих в агрессивных средах (в произв-ве азотной и соляной к-т, в йодобромной пром-сти и др.). Более широко эти материалы применяют для футеровки металлч. корпусов аппаратов в произв-ве минеральных к-т. Футеровка производится кислотостойкими вяжущими составами (см. *Кислотоупорные замазки*). В табл. 4 приведены данные о свойствах и химич. стойкости наиболее широко применяемых природных материалов (горных пород).

Искусственные силикатные материалы получают в основном расплавлением или спеканием горных пород; по химич. составу и стойкости близки к горным породам. К искусственным силикатным материалам относятся каменное литье, кварцевое и силикатное стекла, технич. ситаллы, шлакоситаллы и кислотоупорные эмали. Спеканием горных пород получают керамич. изделия (см. *Керамика*). Искусственные силикатные материалы применяют для изготовления различных изделий (сосуды, трубы, краны, змеевики и др.) или как футеровочный материал. Свойства плавных силикатных материалов приведены в табл. 5. Свойства нек-рых керамич. кислотоупорных материалов см. *Керамика*.

Х.с.м. органического происхождения и их подразделяются на природные (дерево, битумы, асфальты) и искусственные (*пластические массы, резина, графитопласты* и др.); последние нашли наибольшее применение в антикоррозионной технике. Окислительные среды (HNO₃, конц. серная к-та, H₂O₂ и др.), а также органич. растворители (ацетон, сероуглерод, хлороформ, бензол, бензин и др.) разрушают большинство материалов органич. происхождения. При этом, в отличие от металлов и материалов неорганич. происхождения, степень разрушения полимеров характеризуется увеличением их первоначального веса и объема материала и снижением его механич. прочности. Недостатками большинства полимеров являются их невысокая теплоустойчивость, низкая теплопроводность и малая стойкость при действии окислительных сред. Наибольшей химич. стойкостью и сравнительно высокой теплоустойчивостью обладают фторсодержащие полимеры (см. *Политетрафторэтилен, Политрифторхлорэтилен, Фторкаучуки, Фторполимеры*), к-рые не разрушаются при действии практически всех известных агрессивных сред и, в частности, таких, как царская водка. Хорошей химич. стойкостью и теплопроводностью, превышающей теплопроводность нек-рых металлов и сплавов, обладают материалы на основе графита как чистого, так и пропитанного фенольными смолами (см. *Фенопласты, Углерод*). Стойкость Х.с.м. органич. происхождения в различных средах приведена в табл. 6.

Таблица 4. Основные свойства естественных горных пород

Наименование материала	Плотность, t/m^3	Предел прочности при сжатии, $кг/см^2$	Модуль упругости, $кг/см^2$	Водопоглощение, %	Коефф. температурного расширения, $\alpha \cdot 10^{-6}$	Твердость по Моосу	Химическая стойкость **
Андезит	2,56—2,85	600—2400	450—780	0,2—3	6—5	6,7	Кислотостоек (96,5—98,4%)
Базальт	2,7—3,3	1000—5000	700—900	0,02	6,2	7,8	То же
Бештаунит (трахит)	2,42—2,67	600—1500	400—700	0,2—1	6,4	5,5—7	Кислотостоек (96—99%)
Габбро	2,8—3,2	100—3500	750—950	0,2—1	8—9	6—7	Кислотостоек (97—99,4%)
Граниты	2,6—2,73	600—3000	450—900	0,1—0,5	8—9	6—7,5	Кислотостоек (97,7—99,9%)
Диорит *	2,72—2,97	1800—2400	550—700	0,1—0,4	8—9	7—8	Кислотостоек (98,5—99,8%)
Порфир *	2,55—2,7	2000—3000	700—850	0,2—0,7	10,5	5,5—6,5	Кислотостоек (98—99,7%)
Сиенит *	2,7—2,8	1500—2600	600—750	0,15—0,5	9,5	6—7	Щелочестоек
Долomit *	2,8—2,9	400—1500	350—600	0,2—5	9—10	3—4,5	Щелочестоек
Кварциты *	2,65	1500—2000	—	0,2—2	—	6,5—7	Кислотостоек
Мрамор	2,7—2,9	800—3000	450—800	0,1—1	8—9	3,5—4,5	Щелочестоек
Известняк	2,6—3,0	120—2000	180—500	1—28	0,5—9,5	3—4	Щелочестоек

* Морозостоек. ** Кислотостойкость — отношение веса измельченного силикатного материала (порошка) после его обработки минеральной к-той к весу того же порошка до его обработки к-той, выраженное в процентах.

Таблица 5. Свойства плавленных материалов

Свойства	Ситаллы технические	Диабаз плавленный	Базальт плавленный	Боросиликатное стекло, термостойкое	Кварцевое стекло	Эмали кислотоупорные
Плотность, t/m^3	2,5—2,7	2,95—3	2,9—3	2,2—2,4	2,15	2,1—2,5
Предел прочности при сжатии, $кг/см^2$	10 000—16 000	2000—4000	2000—4000	6000—13 000	3500	6000
Начало размягчения, °C	1050—1450	1250	1100—1150	800	1200—1500	650—900
Термич. устойчивость, °C	>1000	150	>200	300—400	1000—1100	300
Теплопроводность, $ккал/м \cdot ч \cdot град$	1,67	1,8—1,9	1,8—1,9	—	2,5—3,5	—
Коефф. линейного расширения, $\alpha \cdot 10^{-6}$	2,3—5,7	7—10	6—8	—	0,4	10—11,5
Кислотостойкость, %:						
в серной к-те	—	98,5—99,7	99—99,8	99,5	99,9	99,5
в соляной к-те	—	94—97	96—99,5	98,5	99,9	—

Таблица 6. Стойкость полимеров в различных средах *

Полимер	Вода	Щелочи	Кислоты	Окислители	Органич. растворители
Полиэтилен	1	1	1	1	3
Полиизобутилен	1	1	1	1	3
Полистирол	1	1	1	3	3
Политетрафторэтилен	1	1	1	1	1
Политрифторхлорэтилен	1	1	1	1	1
Поливинилхлорид	1	1	1	1	2
Поливинилиденхлорид	1	1	1	1	2
Сополимер винилиденхлорида с акрилонитрилом	1	3	1	1	2
Сополимер винилхлорида с винилацетатом	1	1	1	2	2
Поливинилбутираль	1	1	1	3	3
Полиметилакрилат	1	3	2	3	2
Бутадиен-стирольный каучук	1	1	1	3	3
Нитрильный каучук	1	3	1	3	2
Хлоропреновый каучук	1	1	1	3	3
Полисульфидный каучук	1	2	1	3	2
Фенольные смолы	1	3	1	1	1
Фурановые смолы	1	1	1	3	1
Карбамидные смолы	1	1	2	3	1
Эпоксидные смолы	1	1	2	3	2

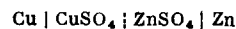
* Принятые обозначения: 1 — устойчив к воздействию среды; 2 — в определенных условиях подвергается воздействию среды; 3 — неустойчив в среде.

См. также ст.: Железа сплавы, Защитные покрытия, Коррозия металлов, Кислотоупорные замазки, Керамика, Пассивность металлов, Хром, Никель, Титан и др.

Лит.: Клинов И. Я., Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы, 3 изд., М., 1960; То м а ш о в Н. Д., Теория коррозии и защиты металлов, М., 1959; Э в а н с Ю. Р., Коррозия и окисление металлов, пер. с англ., М., 1962; Х и м у ш и н Ф. Ф., Нержавеющие стали, М., 1963; Д я т л о в а В. Н., Коррозионная стойкость металлов, 2 изд., М., 1964; Новые материалы в технике, под ред. Е. В. Тростянского (и др.), М., 1962; З а й о н ц Р. М., К о р д о н с к а я Р. К., Керамические химически стойкие изделия, М., 1966. И. Я. Клинов.

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА — устройства,

в к-рых энергия химич. реакции непосредственно превращается в электрич. энергию. Простейшим примером Х. и. т. может служить элемент Даниэля—Якоби, разработанный в 1836—40. Он состоит из медного и цинкового электродов, погруженных в растворы соответственно сульфата меди и сульфата цинка, к-рые отделены друг от друга пористой перегородкой:

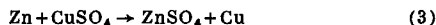


При погружении в электролит каждый из электродов приобретает определенное значение *электродного потенциала*. Т. к. природа электродов неодинакова, их потенциалы различны и между электродами возникает разность потенциалов E , или электродвижущая сила — эдс. Если соединить электроды внешней электрич. цепью, то через нее проходит электрич. ток. При этом цинк постепенно растворяется, отдавая электроны (1); последние, подхвывая по внешней цепи к медному электроду, соединяются с ионами меди (2):



Т. обр., суммарная реакция (3) вытеснения меди

цинком из р-ра сульфата меди в Х. и. т. конструктивно разделяется на две независимые стадии и за счет энергии в цепи длительное время генерируется электр. ток:



Тепловой эффект реакции ΔH , протекающей в Х. и. т., и количество электр. энергии, к-рое может быть получено при пространственном разделении окислительных и восстановительных процессов, связаны между собой Гиббса — Гельмгольца уравнением:

$$E = -\frac{\Delta H}{0,239 ZF} + T \left(\frac{dE}{dT} \right)_p$$

где Z — число электронов, участвующих в процессе окисления или восстановления, T — абсолютная темп-ра, F — число Фарадея, $\left(\frac{dE}{dT} \right)_p$ — температурный коэфф. эдс при постоянном давлении. Ур-ние Гиббса — Гельмгольца составляет основу термодинамики Х. и. т.

Из него следует, что если $\left(\frac{dE}{dT} \right)_p < 0$, то работа, совершаемая Х. и. т., меньше теплового эффекта реакции и часть тепла либо успевает рассеяться в окружающей среде, либо вызывает повышение темп-ры Х. и. т. При $\left(\frac{dE}{dT} \right)_p = 0$ электр. работа равна тепло-

вому эффекту реакции. Наконец, при $\left(\frac{dE}{dT} \right)_p > 0$ электр. работа совершается частично за счет поглощения тепла из окружающей среды и больше ΔH реакции. Проводя измерения эдс при различных темп-рах, можно на основе ур-ния Гиббса — Гельмгольца рассчитывать тепловые эффекты протекающих в Х. и. т. реакций, зная к-рых играет важную роль в теоретич. расчетах и при разработке технологии химич. производств.

Все Х. и. т. принято делить на две большие группы: гальванич. элементы и аккумуляторы. К первой группе относятся Х. и. т., к-рые допускают лишь однократное использование заключенных в них активных материалов, т. е. веществ, принимающих участие в токообразующих электрохимич. процессах. Срок службы гальванич. элементов кончается (разряд Х. и. т.) после полного или частичного использования активных материалов. Х. и. т., работоспособность к-рых после разряда может быть восстановлена путем заряда, т. е. пропуская ток в направлении, обратном направлению тока при разряде, наз. а к к у м у л я т о р а м и.

При разряде Х. и. т. отрицательным электродом является анод, т. е. тот электрод, на к-ром протекает процесс окисления (цинковый электрод элемента Даниэля — Якоби); положительным электродом служит катод, т. е. электрод, на к-ром происходит процесс восстановления (медный электрод). Отрицательный электрод, к-рый при разряде аккумулятора был анодом, при заряде становится катодом.

В гальванич. элементах начали широко применять принцип подачи активных материалов по мере их расходования. Такие устройства, принципиально могущие работать сколь угодно долго, получили название электрохимических генераторов электр. энергии. Принципиальная схема электрохимич. генератора представлена на рис. 1. Электрохимич. генераторы, в к-рых активным материалом отрицательного электрода служит обычное топливо (напр., природный газ, состоящий из углеводородов) или вещество, легко извлекаемое из природного топлива (водород, окись углерода, генераторный газ, водяной газ, метанол и т. д.), называют топливными элементами. Активным материалом катода топливного элемента м. б. кислород воздуха или чистый кислород. Т. обр., токообразующая реак-

ция в топливных элементах сводится к окислению («сгоранию») топлива.

Работа Х. и. т. характеризуется рядом параметров, к-рые зависят, с одной стороны, от электрохимич. си-

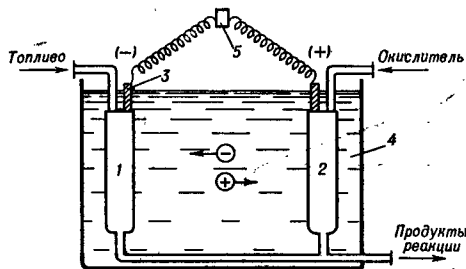


Рис. 1. Схема электрохимического генератора: 1 и 2 — отрицательный и положительный электроды; 3 — токовод; 4 — электролит; 5 — приемник электр. энергии.

стемы Х. и. т., а с другой — от конструкции устройства. Важнейшими характеристиками Х. и. т. являются эдс, напряжение, внутреннее сопротивление, емкость, энергия, саморазряд и срок службы.

Электродвижущая сила Х. и. т. зависит прежде всего от типа электрохимич. системы; в меньшей степени на эдс влияют концентрация электролита, модификации окислителя и восстановителя. Величина эдс разных Х. и. т. колеблется от 0,7 до 2,5 в.

При замыкании Х. и. т. на определенную нагрузку разность потенциалов U между его электродами становится меньше эдс и зависит от силы протекающего в цепи тока, времени работы Х. и. т., темп-ры и др. факторов. Это явление частично вызвано омич. падением потенциала внутри Х. и. т., а частично изменением потенциалов электродов при прохождении тока, т. е. поляризацией. Как омич. падение напряжения, так и поляризация электродов увеличиваются с ростом силы тока. Внутреннее омич. сопротивление Х. и. т. складывается из омич. сопротивления электролита и разделительных мембран, или сепараторов, и омич. сопротивления в самих электродах. Омич. падение потенциала в слое электролита между электродами сводят к минимуму, уменьшая расстояние между электродами и используя конц. р-ры электролитов. Поэтому основную роль обычно играют омич. потери в порах электродов Х. и. т. Омич. падения в самих электродах также оказываются существенными, т. к. вследствие больших размеров поверхностей электродов протекающие через них токи велики. В случае электродов, приготовленных прессованием, сказываются дополнительные сопротивления на границах соприкосновения частичек.

Поляризация электродов Х. и. т. вызывается разнообразными причинами. Реакции у электродов и участие ионов в переносе тока приводят к изменениям концентрации электролита, а следовательно, к отклонению потенциалов электродов от их первоначального значения и возникновению т. н. концентрационной поляризации. Роль последней велика, т. к. в Х. и. т. применяют небольшие количества р-ра электролита, а активные материалы в ходе разряда стремятся использовать полностью. Кроме того, в большинстве случаев один или оба электрода Х. и. т. делают пористыми и затрудняют конвекции и диффузии внутри пор приводит к значительным концентрационным изменениям. Последние в нек-рых типах Х. и. т. наблюдаются внутри твердой фазы электродов, в к-рой диффузия протекает значительно медленнее, чем в р-ре. В ряде случаев поляризация электродов Х. и. т. связана с затруднениями в протекании самих электрохимич. реакций (подробнее об электрохимич. поляризации см. *Электродные процессы*).

Зависимость напряжения между электродами Х. и т. от времени разряда, представленная графически, наз. разрядной кривой (рис. 2). Разряд Х. и т. может осуществляться: через постоянное внешнее сопротивление, при постоянной силе тока I или при постоянной мощности. При разряде Х. и т. через постоянное сопротивление

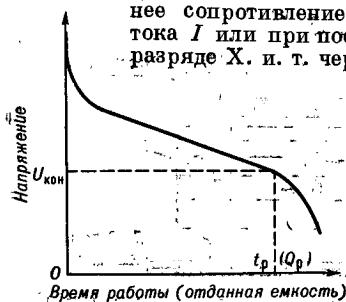


Рис. 2. Типичная разрядная кривая Х. и т. (разряд при постоянной силе тока; $U_{\text{кон}}$ — конечное напряжение при разряде, t_p — время разряда; Q_p — разрядная емкость).

Количество электричества, к-рое Х. и т. может отдать при разряде его в определенных условиях, наз. его емкостью Q_p :

$$Q_p = \int_0^{t_p} I_p dt$$

где I_p — ток разряда, а t_p — время разряда. В случае разряда при $I_p = \text{const}$, $Q_p = I_p t_p$. Величина t_p зависит от конечного разрядного напряжения $U_{\text{кон}}$, к-рое определяется требованиями аппаратуры, питаемой от Х. и т. (напр., нормальной яркостью лампочки накаливания). Для аккумуляторов различают емкость при разряде Q_p и при заряде Q_z . Последняя определяется количеством электричества, к-рое требуется израсходовать при заряде аккумулятора в заданных условиях:

$$Q_z = \int_0^{t_z} I_z dt$$

где I_z — ток заряда, t_z — время заряда. Величина Q_z обычно больше Q_p , т. к. часть тока заряда тратится на побочные процессы. Коэфф. использования аккумулятора $\eta_Q = Q_p/Q_z$ в большинстве случаев меньше единицы. Емкость Х. и т. зависит от количества заложенных активных веществ (в соответствии с законом Фарадея) и степени их использования. Условиями лучшего использования активных материалов являются низкие плотности тока и высокие темп-ры. Однако увеличение темп-ры выше нек-рого предела может вызвать побочные процессы, к-рые нарушают нормальное функционирование Х. и т.

Практически Х. и т. перестает работать до того, как полностью израсходовались активные вещества. Иногда это вызвано нарушением контакта между токоотводом и частью активных материалов вследствие частичного разрушения электрода. Обычно причиной нарушения работы Х. и т. является пассивация электродов (резкое уменьшение скорости электрохимич. процесса, вызванное изменением состояния поверхности электродов Х. и т. при разряде из-за образования окисных слоев или солевых пленок). Особенно распространенным случаем пассивации является торможение электрохимич. реакций при образовании мономолекулярного или даже меньшего, чем мономолекулярного, покрытия поверхности электрода адсорбированным кислородом. В этом случае торможение обусловлено изменением строения двойного электрического слоя. Основной способ борьбы с пассивацией — уменьшение истинных плотностей тока раз-

ряда путем применения электродов с разнотипными поверхностями.

Практич. энергия W_p Х. и т. выражается соотношением

$$W_p = \int_0^{t_p} U I_p dt$$

Для различных Х. и т. удобно сравнивать уд. энергию, т. е. энергию, приходящуюся на единицу веса или на единицу объема. Эти характеристики позволяют сопоставить Х. и т. с другими источниками электрич. энергии (тепловыми, ядерными и т. п.). Энергия заряда аккумуляторов W_z определяется ур-нием (1), а отдача — ур-нием (2):

$$W_z = \int_0^{t_z} U I_z dt \quad (1); \quad \eta_w = W_p/W_z \quad (2)$$

причем $\eta_w < 1$ и в лучшем случае составляет $\sim 0,75$.

Часть активных материалов Х. и т. расходуется на бесполезные побочные процессы, к-рые наз. саморазрядом. Эти процессы протекают на электродах либо в р-ре электролита. Наибольшее значение для саморазряда имеет саморастворение отрицательного электрода, к-рое возможно термодинамически, т. к. металлы, обычно составляющие анод (Zn, Cd, Fe и др.), в ряду напряжений стоят левее водорода. В результате саморастворения уменьшается количество активного металла, а образующийся водород может приводить к механич. разрушению Х. и т. либо оттеснить электролит от электродов. Саморазряд положительного электрода вызывается восстановлением активных материалов с одновременным выделением газообразного кислорода.

Скорость саморастворения зависит от темп-ры, степени чистоты электродных материалов, от присутствия в р-ре электролита различных органич. и неорганич. добавок. Влияние этих факторов находит свое объяснение в теории сопряженных электрохимич. реакций. Скорость саморазряда различных Х. и т. различна. Так, имеются Х. и т., к-рые в год теряют только 10—15% своей емкости, другие же Х. и т. могут полностью терять свою емкость в течение нескольких часов и даже минут. Использование таких Х. и т. возможно только при особом конструктивном оформлении в виде т. наз. резервных элементов (см. ниже). Саморазряд является одной из главных величин, определяющих сохранность Х. и т. — время, в течение к-рого Х. и т. годен к употреблению. Сохранность зависит также от возможного высыхания электролита, карбонизации его за счет углекислоты из атмосферы, структурных изменений электродов (укрупнение кристаллитов и т. п.), от случайных замыканий между положительными и отрицательными электродами. Для аккумуляторов, кроме сохранности, важной характеристикой служит число циклов разряда и заряда, в течение к-рых аккумулятор способен отдавать емкость не ниже предусмотренной для данного типа Х. и т.

Для Х. и т. может быть в принципе использована энергия всех химич. процессов, в к-рых удается разделить стадии окисления и восстановления и провести их на отдельных электродах. С момента изобретения первого Х. и т. (Вольта, 1799) до конца 19 в. было предложено ок. 200 различных систем. Несмотря на это, число электрохимич. систем, положенных в основу практически используемых в настоящее время Х. и т., невелико. В табл. 1 и 2 приведены основные, применяемые на практике или являющиеся перспективными электрохимич. системы.

Таблица 1. Важнейшие гальванические элементы

Элемент	Электрохимич. система	Реакция	Эдс, в
Марганцово-цинковый МЦ	$\text{MnO}_2 \mid \text{NH}_4\text{Cl} \mid \text{Zn}$	$\text{Zn} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{MnO}_2 = \text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Mn}_2\text{O}_3$	1,5—1,8
Кислородно-цинковый ВДЦ	$\text{O}_2(\text{C}) \mid \text{NH}_4\text{Cl} \mid \text{Zn}$ $\text{O}_2(\text{C}) \mid \text{NaOH} \mid \text{Zn}$	$\text{Zn} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn} + \text{NaOH} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NaHZnO}_2$	1,3—1,4 1,4
Медноокисный МОЭ	$\text{CuO}(\text{Cu}) \mid \text{NaOH} \mid \text{Zn}$	$\text{Zn} + \text{CuO} + \text{NaOH} = \text{Zn}(\text{ONa})_2 + \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	0,85
Марганцово-кислородно-цинковый МКЦ	$\text{MnO}_2 \mid \text{NH}_4\text{Cl} \mid \text{Zn}$	Уравнения разряда аналогичны таковым для элементов МЦ и ВДЦ	1,5
Оксиспортутный ОР	$\text{HgO} \mid \text{KOH} \mid \text{Zn}$	$\text{HgO} + \text{Zn} + 2\text{KOH} = \text{Hg} + \text{K}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,34
Свинцово-цинковый СЦ	$\text{PbO}_2 \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{Zn}$	$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} = \text{PbSO}_4 + \text{ZnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,5
Свинцово-кадмиевый	$\text{PbO}_2 \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{Cd}$	$\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cd} = \text{PbSO}_4 + \text{CdSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,2
Свинцовый с хлорной кислотой	$\text{PbO}_2 \mid \text{HClO}_4 \mid \text{Pb}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{HClO}_4 + \text{Pb} = 2\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,0
Серебряно-цинковый	$\text{Ag}_2\text{O} \mid \text{KOH} \mid \text{Zn}$	$\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{KOH} + \text{Zn} = 2\text{Ag} + \text{K}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,85
Медно-магний с хлоридом меди	$\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \mid \text{MgCl}_2 \mid \text{Mg}$	$\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{Mg} = 2\text{Cu} + \text{MgCl}_2$	1,75
Серебряно-магний с хлоридом серебром	$\text{AgCl} \mid \text{MgCl}_2 \mid \text{Mg}$	$2\text{AgCl} + \text{Mg} = 2\text{Ag} + \text{MgCl}_2$	1,8
Магнийорганический	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 \mid \text{MgBr}_2 \mid \text{Mg}$	$6\text{Mg} + 8\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 + 6\text{Mg}(\text{OH})_2$	1,65
Марганцово-магний	$\text{MnO}_2 \mid \text{MgBr}_2 \mid \text{Mg}$	$\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2$	2,0

Выбор систем для конструирования практически используемых Х. и т. определяется рядом требований: 1) возможно большая эдс; 2) минимальное внутреннее сопротивление; 3) неслинная поляризуемость

и является в специальном сосуде, обогащается натрием до нужной концентрации и насосом переводится в верхний резервуар. Х. и т. с амальгамой натрия позволяют получать чрезвычайно высокие разрядные токи при больших напряжениях.

Таблица 2. Важнейшие типы аккумуляторов

Аккумулятор	Электрохимич. система	Общее уравнение процессов (разряд ∇ заряд)	Эдс, в
Свинцовый	$\text{PbO}_2 \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{Pb}$	$\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Pb} \rightleftharpoons 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,1
Никель-кадмиевый	$\text{NiOOH} \mid \text{KOH} \mid \text{Cd}$	$2\text{NiOOH} + \text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Cd}(\text{OH})_2$	1,36
Железо-никелевый	$\text{NiOOH} \mid \text{KOH} \mid \text{Fe}$	$2\text{NiOOH} + \text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Fe}(\text{OH})_2$	1,40
Никель-цинковый	$\text{NiOOH} \mid \text{KOH} \mid \text{Zn}$	$2\text{NiOOH} + \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Zn}(\text{OH})_2$	1,7
Серебряно-цинковый	$\text{Ag}_2\text{O} \mid \text{KOH} \mid \text{Zn}$	$2\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Zn} \rightleftharpoons 4\text{Ag} + \text{ZnO} + \text{Zn}(\text{OH})_2$	1,85
Серебряно-кадмиевый	$\text{Ag}_2\text{O} \mid \text{KOH} \mid \text{Cd}$	$2\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cd} \rightleftharpoons 4\text{Ag} + \text{CdO} + \text{Cd}(\text{OH})_2$	1,5

Для положительных электродов Х. и т. обычно используют окислы серебра, двуокись свинца, двуокись марганца, окислы никеля, ртути, меди. Они обладают высоким положительным потенциалом (за исключением окисла меди) и более или менее удовлетворяют остальным требованиям. Все они, однако, имеют высокие эквивалентные веса и ограниченные степени использования в Х. и т. Наилучшие характеристики у катодов из окислов серебра и ртути, однако широкое применение этих материалов ограничивается их высокой стоимостью.

Основные показатели некоторых гальванич. элементов приведены в табл. 3.

Таблица 3. Основные показатели некоторых гальванических элементов

Элемент	Напряжение, в	Режим разряда, час	Уд. энергия, вт-мин	
			на 1 г	на 1 см ²
МЦ	1,1—1,25	150	3	4,6
ВДЦ				
с NH_4Cl	1,0—1,15	800	4,6	5,7
с KOH	1,1	1000	6,2	7,6
МОЭ	0,85	500	3,1	2,1
МКЦ	1,1	1000	3,3	6,3
ОР	1,30	127	7	28
СЦ	1,9	2	3	9,4
Свинцово-кадмиевый	1,9	0,6	1,8	4,0
Свинцовый с хлорной к-той	1,7	6	2,76	7,0
Медно-магний	1,1—1,3	4	2,4	5,0
Серебряно-магний	1,3—1,6	2	3,3	3,7

В измерительной технике часто используют нормальные элементы, к-рые при постоянной температуре дают устойчивую эдс и могут быть с высокой точностью воспроизведены по строго определенным спецификациям метрологич. лабораторий. Широкое развитие электронного оборудования, отдельные приборы к-рого потребляют токи порядка микроампер или даже ты-

электродов во время работы (плавная разрядная кривая); 4) возможно малый эквивалентный вес и высокая степень использования активных веществ; 5) минимальный саморазряд, достаточно хорошая сохранность; 6) технологичное и доступное по цене оформление; 7) не слишком высокая стоимость активных материалов. В нек-рых случаях к Х. и т. предъявляются требования, обусловленные спецификой их применения, напр. устойчивость к вибрациям и тряске для Х. и т., устанавливаемых на транспортных средствах.

Как видно из табл. 1 и 2, самым распространенным материалом для отрицательного электрода Х. и т. является цинк. Цинковый электрод наиболее полно удовлетворяет перечисленным выше требованиям: он не сильно поляризуется, дает хороший коэфф. использования, хорошо сохраняется. Очень перспективно использование в качестве материала анода щелочных и щелочноземельных металлов: такие электроды должны мало поляризоваться и иметь высокий отрицательный потенциал. Однако эти металлы слишком энергично подвергаются саморазложению в водных р-рах. В последнее время достигнуты успехи в создании электрохимич. генераторов, использующих реакцию окисления натрия кислородом. В таких Х. и т. амальгама натрия из специального резервуара стекает по вертикальной стальной пластинке, к-рая полностью смачивается амальгамой. Катодом служит пористый угольный электрод, электролитом — р-р щелочи. Собирающаяся на дне Х. и т. амальгама уда-

сячных долей микроампера (напр., подзаряд конденсаторов), повысило интерес к миниатюрным источникам тока, к-рые обладали бы стабильным значением эдс и высокой сохранностью. Существуют элементы с катодом из пятиокиси ванадия и анодом из кадмия, электролит к-рых представляет пасту из алюминий-гликолябората. Такой элемент в герметичном исполнении имеет эдс 1,05 в, силу тока 10^{-6} а, срок службы 10 лет. Т. к. нек-рые соли обладают заметной ионной электропроводностью, удалось создать для радио-электронных устройств элементы с твердым электролитом, к-рый не высыхает, не вызывает коррозии Х. и т. Такие Х. и т. имеют срок службы, исчисляемый десятками лет. Примером подобной системы может служить $\text{CuBr}[\text{AgBr}]\text{Ag}$.

Ограниченное количество систем аккумуляторов, применяемых в промышленности в настоящее время, объясняется тем, что только небольшое число комбинаций электродов обладает одновременно обратимостью и удельными характеристиками, пригодными для практики, и допускает удобное конструктивное оформление. В табл. 4 сопоставлены величины уд. энергий и сроков службы аккумуляторов различных систем при близких разрядных режимах.

Таблица 4. Характеристики важнейших аккумуляторов

Аккумулятор	Уд. энергия, вт-ч/кг	Срок служ- бы, циклы
Свинцовый	20—40	500—1000
Кадмиево-никелевый	20—40	1000—3000
Кадмиево-серебряный	50—70	50—400
Цинк-серебряный	100—140	5—100

Поскольку эдс одного Х. и т. невелика, в большинстве случаев их соединяют последовательно по несколько штук (б а т а р е я). Конструктивно Х. и т. в батарею можно соединить различными способами. При этом необходимо, чтобы электролиты, в к-рые погружены электроды каждого Х. и т., не были соединены друг с другом. В противном случае возникает короткозамкнутая цепь и начинается разряд Х. и т. Различают батареи стаканчиковой конструкции и галетные. В батареях первого типа в стаканчики для электролита погружают электроды. Иногда стаканчики изготавливают из материала отрицательного электрода, и они выполняют также роль электрода. Подобную конструкцию имеют батарейки для карманного фонарика, в к-рых используют элементы МЦ. Цепочку из Х. и т. можно построить так, чтобы отрицательный электрод непосредственно соприкасался с положительным и служил одновременно разделительной стенкой между р-рами электролитов. Так, в батареях из элементов МЦ можно применять цинковые пластинки с напрессованной на них двуокисью марганца. Батареи такой конструкции называют батареями с биполярными электродами, или галетными батареями.

Наиболее удобны в обращении Х. и т., в к-рых электролит применяется в «загущенном виде» (загустители — крахмалистые вещества), т. н. «с у х и е» э л е м е н т ы. Иногда применяют электролиты, поглощенные фильтровальной бумагой, картоном и другими пористыми материалами. Загущенные и поглощенные электролиты имеют несколько большее, чем обычные электролиты, внутреннее сопротивление. Нек-рые элементы, обладающие высокими характеристиками, но большим саморазрядом, выпускаются прямо-стью без р-ра электролита, к-рый заливается непосредственно перед употреблением Х. и т. (резервные Х. и т. наливного типа). Иногда электролит хранят в отдельном сосуде внутри самого Х. и т. (резервные Х. и т. ампульного типа) или вводят в элемент из

специального отделения различными способами. Так, в цинк-серебряные элементы, находящиеся на вооружении ракетных войск США, электролит вводят из камеры с помощью сжатого воздуха. Камера отделена от баллончика со сжатым воздухом и Х. и т. электромагнитными клапанами или клапанами с пирозапалом. Для приведения в действие нек-рых видов Х. и т. добавляют не р-р электролита, а растворитель; другой компонент р-ра находится внутри Х. и т. Свинцово-цинковый, свинцово-кадмиевый, свинцовый с хлорной к-той, медно-магний и др. элементы выпускают в виде резервных Х. и т.

Особенности конструкции аккумуляторов определяются условиями их эксплуатации и предъявляемыми требованиями. Так, стартерные свинцовые аккумуляторы должны выдерживать кратковременные нагрузки токами большой силы, иметь минимальный вес и объем. Электроды стартерных аккумуляторов изготавливают, вмазывая пасту из окислов свинца, серной к-ты и воды в тонкую решетку, отлитую из свинцово-сурьмяного сплава (пастированные пластины). В стационарных же аккумуляторах электрод делается из толстой свинцовой пластины с развитой поверхностью, на к-рой после формирования (многократного повторения заряда и разряда) создается достаточный слой активной двуокиси свинца. Отрицательный электрод готовят из свинцовой решетчатой рамы, с обеих сторон закрытой перфорированными листовым свинцом. Между этими свинцовыми стенками помещается губчатый свинец.

При конструировании Х. и т. приходится разрабатывать большое число технологич. проблем. Размах работ в области создания и усовершенствования Х. и т. можно представить хотя бы из того факта, что на различные конструкции и усовершенствования только одного свинцового аккумулятора к 1937 было выдано ок. 20 000 патентов.

Большой теоретич. и экономич. интерес представляет создание топливных элементов. Как показывают расчеты по ур-нию Гиббса — Гельмгольца, для нек-рых реакций окисления топлива возможно 100%-ное превращение энергии горения в электрич. энергию. Однако при применении термодинамич. расчетов предполагается осуществление реакций в топливном элементе в равновесных условиях, тогда как в действительности эти процессы протекают с низкими скоростями, что ограничивает кпд топливных элементов. Чтобы увеличить разрядные токи топливных элементов, используют электроды с развитыми поверхностями и стремятся различными способами ускорить электрохимич. реакции, подбирая материал электрода, состав электролита, повышая темп-ру и т. д. Исследование электродных процессов на электродах-катализаторах составляет предмет новой области науки — электрокатализа. Развитие электрокатализа во многом обязано быстрым темпам работ по созданию топливных элементов. Хотя проблема топливного элемента была выдвинута еще в прошлом веке, практич. успехи в ее разработке были достигнуты лишь после второй мировой войны.

Наиболее реакционноспособные виды топлива, применяемого в топливном элементе: водород, спирты, альдегиды и др. активные органич. восстановители. Все эти виды топлива можно использовать в электрохимич. генераторах, работающих при обычных темпах. Только при повышенной темп-ре можно использовать окис углерода, углеводороды, нефтепродукты. Применение угля, а также других твердых продуктов, остающихся после сжигания золу, встречает значительные трудности. Материалом для электродов топливных элементов могут служить металлы переходных групп, напр. никель, или металлы группы платины, их сплавы, угли с сильно развитой поверхностью, на к-рую наносят катализаторы, окислы нек-рых ме-

таллов и т. п. Электроды топливных элементов изготовляют определенной структуры, напр. из двух слоев пористого материала с порами разной величины. Тонкие поры, обращенные к электроду, заполняют р-ром, толстые — газообразным топливом, напр. водородом. Топливо окисляется на границе раздела трех фаз. В других случаях используют электроды, прессованные из скелетных катализаторов, или трубчатые угольные электроды. При темп-рах до 240° (низкотемпературные топливные элементы) электролитами служат конц. р-ры к-т и щелочей. В нек-рых разновидностях топливных элементов в качестве электролита используют пропитанные р-ром ионообменные мембраны. Для высокотемпературных (550—800°) топливных элементов применяют расплавы солей, напр. расплавленные карбонаты щелочных металлов (ими пропитывают окись магния). Для темп-р выше 1000° используют твердые электролиты, ток в к-рых переносится отрицательно заряженными ионами кислорода, напр. двуокись циркония и нек-рые др. сложные системы. Для высокотемпературных элементов особенные трудности вызывает коррозия электродов и конструктивных узлов устройства, изменения структуры электрода, его растрескивание. По этим причинам срок службы таких элементов пока исчисляется месяцами, тогда как низкотемпературные элементы работают годами.

Высокий коэфф. использования топлива, уже достигнутый в электрохимич. генераторах, и другие их преимущества открывают перед топливными элементами широкие перспективы применения в различных областях народного хозяйства. В частности, с топливными элементами связывают надежды на революцию в транспорте — замену двигателя внутреннего сгорания, создающего шум и выделяющего вредные газы, на электрич. двигатель. Созданы и совершенствуются топливные элементы для исследования космич. пространства. Топливные элементы позволяют решить нек-рые проблемы утилизации солнечной энергии.

Лит.: Фрумкин А. Н. [и др.], Кинетика электродных процессов, М., 1952; Вайнел Дж., Аккумуляторные батареи, пер. с англ., 4 изд., М.—Л., 1960; Багонский В. С., Флеров В. Н., Новейшие достижения в области химических источников тока, М.—Л., 1963; Дасоян М. А., Химические источники тока, М.—Л., 1961; Юсти Э., Виндель А., Топливные элементы, пер. с нем. и англ., М., 1964. О. А. Петрий.

ХИМИЧЕСКИЙ МУТАГЕНЕЗ — возникновение мутаций в результате действия на организм химич. веществ. Мутациями и наз. возникновение наследуемых изменений свойств или признаков организма; вещество, вызывающее возникновение мутаций, наз. мутагеном.

Обычно частота мутаций, индуцированных химич. и физич. факторами, превышает спонтанную изменчивость на 1—3 порядка и более. Так, диэпоксибутан вызывает у *Neurospora crassa* выход мутаций, превышающий изменчивость в контроле, более чем в $5 \cdot 10^3$ раз, а нитрозоэтилмочевина способна повышать частоту мутаций у *Actinomyces sphaeroides* в $4 \cdot 10^6$. Мутагенная активность нек-рых химич. веществ превосходит активность коротковолнового излучения.

Наследственная информация организма сосредоточена в хромосомах ядра клеток в виде линейной комбинации элементарных единиц наследственности — генов. Каждый ген контролирует развитие определенного признака. По современным представлениям ген — это участок дезоксирибонуклеиновой кислоты — ДНК (см. *Нуклеиновые кислоты*), а содержащаяся в нем информация закодирована в виде специфич. последовательности нуклеотидов ДНК. Мутации отличаются друг от друга как по характеру изменения наследственного материала, так и по последствиям этих изменений. Различают след. виды мутаций: а) Изменение кариотипа, т. е. изменение числа хромосом в ядре (изменение плоидности). б) Хромосомные

абберации, подразделяющиеся на: 1) разрывы хромосом; 2) делеции — утрата участка хромосомы; 3) дупликации — удвоение участка хромосомы; 4) инверсии — изменение ориентации участка хромосомы; 5) транслокации — обмен местами участков хромосом. в) Генные мутации — любые изменения внутри гена; среди генных мутаций выделяют группу точечных (точковых) мутаций, заключающихся в изменении одной пары оснований ДНК.

Единообразие в строении генетич. материала у различных видов живых организмов позволяет предполагать универсальность действия химич. мутагенов. Так, этиленмин, диалкилсульфаты, этилметансульфонат индуцируют мутации у насекомых, высших растений, сумчатых и несовершенных грибов, актиномицетов, бактерий, фагов. С другой стороны, перекись водорода и диазометан вызывают мутации у сумчатых грибов и бактерий, но не эффективны на растояниях. Полученные различия вызваны, по-видимому, неодинаковой способностью мутагенов проникать в клетки различных организмов и различиями в метаболизме мутагенов.

Классич. объектом исследования мутагенеза вообще и Х. м. в частности является плодовая мушка — дрозофила. Активность различных химич. мутагенов, изученных на дрозофиле, приведена ниже.

Соединение	Мутагенная активность, %
Диметилсульфат	3,01
Диэтилсульфат	до 75
Метилметансульфонат	6,6
Этилметансульфонат	9,4
Диазометан	3,7
Диазоэтан	4—10
Нитрозоэтилмочевина	50—100
Нитрозоэтилмочевина	до 102,66
Нитрозоэтилуретан	1,6
Окись этилена	2
Этилсульфид	1—3
Этиленмин	до 23,9
Диэпоксибутан	10
бис-β-Хлорэтилсульфид	7—24
Бутил-β-хлорэтилсульфид	4,3
1,4-бис-Диазоэтилуретан	10,1
Дихлорэтан	до 20
Кофеин	0,7
Уретан	до 5,5
Этилуретан	3,4
Фторангидрид изопропилового эфира метилфосфиновой к-ты	3,4—11,7
Диизопропилфторфосфат	до 17,39
Формальдегид	до 12,2
Акролеин	2,23
Кетен	1,5
Дикетен	до 2
α-Кетоглутаровая к-та	2,85

Примечание. Частота спонтанных мутаций в большинстве случаев не превышает 0,4%.

Особенно плодотворным оказалось изучение Х. м. у микроорганизмов. Популяции микроорганизмов, состоящие из отдельных клеток с одинаковым метаболизмом, позволяют изучать элементарные процессы, контролируемые ферментами, синтез каждого из к-рых управляется отдельным геном. Всякое изменение гена при мутации неизбежно отражается на метаболизме клетки и может быть описано вполне точно. Цикл развития бактерий или бактериофагов исчисляется минутами и работа на этих объектах позволяет проводить опыты на миллиардах особей. Химич. мутагены вызывают у микроорганизмов комплекс генных мутаций, к-рые могут относиться к любому из его признаков, напр.: а) неспособность бактерий синтезировать необходимые метаболиты (аминокислоты, пурины, пиримидины, витамины и т. п.); б) способность или неспособность бактерий утилизировать различные источники энергии; в) чувствительность или

резистентность к различным антибактериальным веществам; в) чувствительность или резистентность к бактериофагу. Для фагов характерным признаком может служить способность развиваться на определенных штаммах бактерий. Еще более специфичной характеристикой мутагена является способность вызывать обратные мутации (появление способности к синтезу какого-либо соединения, переход от чувствительности к резистентности по отношению к какому-либо веществу и др.).

Механизм действия мутагенов изучен недостаточно. По-видимому, только в случае простейших соединений типа азотистой к-ты, диметилсульфата и формальдегида можно более или менее уверенно утверждать, что именно они и реагируют с ДНК.

Мутагены, вызывающие генные мутации, по механизму действия в основном можно выделить в след. группы:

1. Ингибиторы синтеза предшественников нуклеиновых к-т. К этой группе мутагенов относятся, напр., азасерин, бензимидазол, кофеин, 6-меркаптопурин, теобромин, теофиллин, параксантин, этилуретан, тетраметилмочевая к-та, подавляющие синтез пуринов, и 5-аминоурацил, 5-фтордезоксидиурин, 8-этоксикофеин, подавляющие синтез тимина. В результате подавления синтеза предшественников происходят нарушения и в синтезе ДНК, к-рые приводят либо к изменению последовательности оснований, либо к нарушению целостности ДНК.

2. Аналоги азотистых оснований, включающиеся в нуклеиновые к-ты. К ним относятся галогенопроизводные урацила — 5-бром-, 5-хлор-, 5-иодурацил, 2-аминопурин и др. Включение аналогов оснований приводит к изменению генетич. кода (см. *Молекулярная биология*) и синтезу необычных белков.

3. Алкилирующие соединения. К этой группе, кроме типичных алкилирующих агентов (диалкилсульфатов, алкилметансульфонатов, диазоалканов, β -хлорэтиламино и сульфидов) относятся также оксидоалкилирующие соединения (окись этилена и диэпоксидбутан, формальдегид) и аминоалкилирующие (этиленмин и его производные). При алкилировании ДНК диазометаном образуются 7-метилгуанин и 3-метиладенин. На каждые 100 нуклеотидов метилируется 16 фосфатных групп, 5 молекул гуанина и 1 аденин. В аналогичных условиях при алкилировании РНК образуются 7-метилгуанин, 1-метиладенин и 1-метилцитозин.

Разница в результатах алкилирования ДНК и РНК объясняется разницей в строении вторичных структур этих соединений. Так как в РНК отсутствует вторая комплементарная нить, то результаты алкилирования совпадают с результатами алкилирования смеси нуклеотидов. Напротив, участие N-1-аденинового кольца и N-1-цитозинового кольца в образовании водородной связи с основаниями в комплементарной цепи так изменяет распределение электронной плотности в молекулах аденина и цитозина, что реакционноспособным местом у аденина становится положение 3, а цитозин дезактивируется. Указанные результаты находятся в согласии с теоретическими расчетами распределения относительной электронной плотности в основаниях, включенных в ДНК и РНК.

Алкилированные молекулы РНК и ДНК подвергаются дальнейшим превращениям, индуцирующим мутации. Образовавшаяся триалкилфосфатная группа гидролизуетс либо с отщеплением введенного заместителя (в этом случае мутации не происходят), либо по сахарофосфатной связи. В последнем случае происходит разрыв нити ДНК. Может произойти депуринизация в результате гидролиза алкилированного основания. Депуринизация может привести к разрыву

цепи ДНК, т. к. в отсутствии основания легче происходит гидролиз сахарофосфатной связи. 1-Алциладенин и 1-метилцитозин превращаются в 6-метиламинопурин и 1-метилурацил соответственно. Так как за время депуринизации ДНК может произойти несколько циклов репликации, изменение распределения электронной плотности в гуанине и аденине в результате образования четырехвалентных атомов азота также может привести к ошибкам спаривания и возникновению мутаций.

4. Азотистая к-та и гидроксилламин. HNO_2 вызывает при действии *in vitro* (вне организма) дезаминирование аденина, гуанина и цитозина ДНК, к-рые превращаются в гипоксантин, ксантин и урацил соответственно. Отличительной чертой этих вновь образованных оснований является необычное (по сравнению с предшественниками) спаривание, в результате чего происходят замены пар гуанин—цитозин на аденин—тимин и наоборот.

Из оснований, присутствующих в ДНК, с гидроксилламином реагирует только цитозин. Предполагается, что получившееся соединение может образовывать водородную связь с аденином, в результате чего происходят замены пар гуанин—цитозин на аденин—тимин.

5. Акридиновые красители. Эти соединения легко образуют комплексы с ДНК и РНК. Рентгеноструктурные и оптич. данные свидетельствуют, что акридины вклиниваются между пурип-пиримидиновыми парами двойной спирали ДНК так, что плоскость красителя перпендикулярна оси спирали. В результате нити ДНК растягиваются, что может привести при репликации к утере или вставке оснований. Оба процесса приводят к сдвигу считывания генетич. информации (см. *Молекулярная биология*), имеющему следствием либо синтез неактивного белка, либо вообще прекращение синтеза.

Лит.: Никитин В. Г., Химический мутагенез, в кн.: Общая генетика, М., 1965; Фриз Э., Молекулярный механизм мутаций, в кн.: Молекулярная генетика, пер. с англ., ч. 1, М., 1964; Крылов В. Н., Ж. все. хим. о-ва, 1963, № 1, 57.

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ — термодинамич. функция, характеризующая состояние какого-нибудь компонента i в фазе данного состава при определенных внешних условиях. X п. обозначается через μ_i и большей частью определяется как частная производная изобарного потенциала (энергии Гиббса) Z данной фазы по числу молей n_i компонента i , содержащихся в ней:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_k}$$

Таким образом, X п. равен приращению изобарного потенциала этой фазы при введении в нее дополнительного количества компонента i при постоянных темп-ре и давлении и постоянных количествах каждого из остальных $(k-1)$ компонентов, содержащихся в этой фазе. X п. того же компонента i может быть определен также на основе аналогичных частных производных от любого другого из четырех основных термодинамических потенциалов Z, F, H, U при постоянных количествах каждого из $(k-1)$ остальных компонентов и постоянстве соответствующих параметров состояния. Так, X п. 1-го компонента может быть определен любым из следующих четырех равенств:

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2, n_3, \dots, n_k} \quad \mu_1 = \left(\frac{\partial F}{\partial n_1} \right)_{T, v, n_2, \dots, n_k}$$

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{S, p, n_2, \dots, n_k}$$

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{S, v, n_2, \dots, n_k}$$

Х. п. зависит как от концентрации данного компонента, так и от вида и концентрации каждого из других компонентов данной фазы. Только в простейшем случае — смеси идеальных газов — μ_i зависит лишь от концентрации рассматриваемого компонента i (и от темп-ры). В этом случае Х. п. определяется простым соотношением:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad (1)$$

где P_i — парциальное давление компонента i в смеси
 μ_i^0 — значение μ_i при $p_i = 1$ атм.

Для смесей неидеальных газов в равенстве (1) вместо p_i должна стоять *фугитивность* этого компонента f_i .

Х. п. характеризует способность рассматриваемого компонента к выходу из данной фазы (путем испарения, растворения, кристаллизации, химич. взаимодействия и пр.). Х. п. играет большую роль при рассмотрении как гетерогенных, так и гомогенных процессов и равновесий. На основе рассмотрения Х. п. компонентов осуществляется строгий вывод и правила фаз и закона действия масс. В гетерогенных системах переход данного компонента может происходить самопроизвольно только из фазы, в к-рой его Х. п. больше, в фазу, для к-рой он меньше. Такой переход сопровождается уменьшением Х. п. этого компонента в первой фазе и увеличением во второй фазе. В результате этого разность между Х. п. данного компонента в этих двух фазах уменьшается и при достижении равновесия Х. п. компонента станет одинаковым в обеих фазах. В любой гетерогенной системе при равновесии Х. п. каждого данного компонента должен быть одинаков во всех фазах.

При постоянных темп-ре и давлении (или при постоянных темп-ре и объеме) для любого гомогенного или гетерогенного термодинамич. процесса — химич. реакции или фазового перехода — общим условием возможности самопроизвольного течения процесса в прямом направлении служит неравенство

$$\sum (\mu_i dn_i) < 0$$

Это неравенство показывает, что алгебраич. сумма произведений Х. п. (μ_i) компонентов на изменение числа молей их (dn_i) в ходе процесса меньше нуля. По мере течения процесса она приближается к нулю и условием равновесия служит равенство

$$\sum (\mu_i dn_i) = 0$$

В химич. термодинамике Х. п. обычно относится к одному молью компонента, как в приведенных выше соотношениях. (При этом Х. п. измеряется в единицах энергии на моль). В общем же случае он может быть отнесен к любой единице массы компонента, в частности к 1 г или к 1 кг его.

Лит. см. при ст. *Термодинамика химическая*.

В. А. Купреев.

ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ТЕОРИЯ —

основная теория органич. химии, представляющая систему положений, главным из к-рых является положение о зависимости свойств соединений от их химического строения, т. е. от последовательности связей между атомами в молекулах.

Возникновение классической теории химического строения. Х. с. т. могла возникнуть только, когда атомно-молекулярные представления достигли определенной зрелости и были сформулированы понятия *валентности*, в частности — четырехвалентности углерода, и химич. связи, особенно углерод-углеродной межатомной связи.

Только во второй половине 50-х гг. 19 в. развитие атомно-молекулярной теории привело к достаточно строгому определению и разграничению понятий эквивалента, атома и молекулы, атомных и молекулярных весов. Первым международным конгресс химиков (1860) был поворотным пунктом в установлении новых взглядов. Возникновение теории

валентности следует связывать с работами А. Кекуле (1857—58) и А. С. Купера (1858), к-рые высказали также и идею химич. связи, причем Купер ввел для ее изображения черточку. Уже в их работах было сделано значительное приближение к понятию химич. строения.

Но в теоретич. химии того времени принималось, что свойства молекул определяются в первую очередь составом и пространственным расположением входящих в них атомов. Поскольку изучение пространственного строения химич. методами считалось невозможным (Жерар), большинство химиков придерживалось той или иной разновидности *типов теории*, ограничиваясь передачей с помощью типич. формул способности соединений вступать в реакции. Однако теория типов и типич. формулы оказались недостаточными для разъяснения реакций присоединения, а также для истолкования многих случаев изомерии.

К этому времени в химии, гл. обр. в органической, назрела необходимость в новой теории. Такая теория и была создана А. М. Бутлеровым, решительно порвавшим с пространственными взглядами на зависимость между свойствами и пространственным строением молекул. Основные идеи новой теории Бутлеров изложил в докладе «О химическом строении веществ», прочитанном в химич. секции Съезда немецких естествоиспытателей в Шпейере (1861).

Основные положения Х. с. т. 1) В органич. соединениях существует определенная последовательность связей между атомами, соединенными между собой в соответствии с их валентностью. Эту последовательность (порядок, распределение) связей Бутлеров назвал *химическим строением*. 2) Свойства органич. соединений (у Бутлерова в первую очередь речь шла о химич. свойствах) зависят не только от природы и количества входящих в их состав атомов, но и от химич. строения молекул. Это положение следует считать основным в Х. с. т. не только потому, что оно представляет собой новую идею, противопоставленную положению о преимущественной зависимости свойств молекул от пространственного расположения атомов, но и потому, что из него вытекает ряд других положений, в своей совокупности образующих классическую Х. с. т. 3) Химич. строение данного соединения может быть определено путем изучения его химич. свойств и в первую очередь реакций его образования. К этому положению, прямо вытекающему из предыдущего, примыкает следующее. 4) Участвующие в реакциях части молекул (радикалы) сохраняют химич. строение, к-рое они имеют в исходном и конечном соединениях. Это положение заимствовано из *радикалов теории*. Оно далеко не носит абсолютного характера, а возможность перегруппировок была предусмотрена Бутлеровым уже в шпейерском докладе. 5) Изомеры отличаются по своим свойствам потому, что обладают различным химич. строением. 6) Это объяснение изомерии у Бутлерова соединено с идеей о существовании в молекулах *взаимного влияния атомов*. 7) Для каждой эмпирич. формулы можно вывести определенное число формул химич. строения теоретически возможных изомеров. 8) Для каждого органич. соединения существует только одна формула химич. строения, к-рая дает представление о свойствах этого соединения.

Экспериментальная проверка. Последние два положения давали удобный метод для проверки справедливости Х. с. т. Были получены многочисленные соединения, строение к-рых было предсказано теорией. Наибольшее значение имело получение Бутлеровым третицных спиртов и изобутана, а также доказательство тождественности соединений, к-рые имели только одну формулу химич. строения, но раньше по тем или иным соображениям (гл. обр. по способам образования) считались различными. Успехи органич. синтеза, опирающегося на формулу химич. строения как на план проектируемого соединения, привели в последней трети 19 в. к созданию химич. пром-сти, в первую очередь красителей. Критерий практики оказался решающим в победе Х. с. т. над другими представлениями. В этой связи Бутлеров в 1885 писал: «...история науки свидетельствует, что множество фактов... были разъяснены

при помощи понятия о строении; нек-рые неверные предсказания... оценены строением по достоинству; наконец, тысячи предвидений, основанных на понятии о строении... оправдались на деле» (Бутлеров А. М., Соч., т. 1, 1953, с. 435).

Развитие теории в 19 в. В начале 1860-х гг. Бутлеровым было подробно развито учение об изомерии. Исходя из положения о зависимости свойств от химич. строения молекул, он объяснил непонятные до того случаи изомерии положения (типа $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_3$) и впервые ввел понятие о т. наз. скелетной изомерии. Способ вывода формул изомеров, предложенный Бутлеровым, позволил обнаружить факты, противоречившие теории и приведшие к ее дальнейшему развитию. К таким фактам, впоследствии послужившим стимулом для создания стереохимич. представлений, относится изомерия молочных к-т, изомерия фумаровой и малеиновой к-т.

В разработке учения о взаимном влиянии атомов большая заслуга принадлежит В. В. Марковникову, согласно к-рому взаимным влиянием атомов обуславливается характер их «единич сродства» или, иными словами, характер химич. связей. Взаимное влияние атомов проявляется не только, когда они соединены непосредственно, но и через другие атомы, вдоль «общей цепи химического действия». Марковников впервые приступил к собиранию экспериментального материала в этой области, в результате чего сформулировал ряд правил о зависимости химич. свойств от химич. строения. Эти правила относятся не только к реакциям присоединения к неопределенным соединениям (известное *Марковникова правило*), но и к замещению, расщеплению и изомеризации. Вслед за Марковниковым много подобных правил было сформулировано и другими химиками. Несколько позднее стала систематически изучаться зависимость между химич. строением, с одной стороны, и физич. и физико-химич. свойствами органич. соединений — с другой. Здесь основополагающее значение имели работы по установлению структурно-термохимич. (Ю. Томсен) и структурно-рефрактометрич. зависимостей (Ю. В. Брюль). Для разработки структурно-кинетич. зависимостей большое значение имели исследования Н. А. Меншуткина.

Бутлеровым и его школой были изучены гл. обр. насыщенные органич. соединения. Понятие о кратных связях было введено в середине 1860-х гг. Э. Эрленмейером, в то же время А. Кекуле распространил общие положения Х. с. т. на ароматич. соединения, предложив свою знаменитую циклогексатриеновую формулу бензола. Первое изложение в учебном руководстве материала органич. химии на основе теории химич. строения принадлежало Бутлерову («Введение к полному изучению органической химии», Казань, 1864—1866). На основе теории химич. строения была впоследствии создана и рациональная номенклатура органических соединений.

Непосредственный перенос идей Х. с. т. из органич. химии в неорганическую оказался невозможным, во-первых, потому, что было известно относительно мало изомерных неорганич. соединений; во-вторых, из-за стремления химиков того времени приписывать элементам постоянную валентность (напр., Кекуле писал формулу азотной к-ты: $\text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$) и, в-третьих, вследствие того, что строение многочисленных комплексных соединений можно было правильно описать лишь после введения существенно новых представлений в теорию валентности. В известной мере эта задача была решена в результате создания координационной теории (А. Верьер, конец 19 в.).

Развитие теории в 20 в. и современное ее значение. В результате накопления фактов, не укладывавшихся в рамки приведенных выше положений, а также в результате дискуссии вокруг Х. с. т., носившей особенно острый характер в 1870—80, наметился ряд вопросов, разрешение к-рых было необходимо для ее дальнейшего развития. Особенно важен был вопрос

о природе валентности и химич. связи, т. е. требовалось дальнейшее углубление тех представлений, к-рые лежали в основе самого понятия о химич. строении. Это было связано в большой степени с тем, что гипотезы, предложенные для решения частных задач Х. с. т. — строения неопределенных и ароматич. соединений, — оказались в явном противоречии с нек-рыми хорошо и неоднократно проверенными фактами. Так, было непонятно, почему молекулы с сопряженными двойными связями (см. *Сопряжение связей*) обладают свойствами, к-рые отсутствуют у молекул с двойными связями, разделенными более чем одной простой. Предложенная Кекуле формула бензола с тремя сопряженными двойными связями противоречила тому, что для бензола не характерны реакции, свойственные неопределенным соединениям, и т. д. Остроумная и, казалось, многообещающая попытка И. Тиле (1899) объяснить эти факты при помощи гипотезы парциальных валентностей не увенчалась успехом, потому что она не способствовала выяснению физич. смысла явления. С другой стороны, для более глубокого изучения реакционной способности органич. соединений, для предсказания направления реакций в зависимости от реагентов и условий необходимо было вскрыть механизм взаимного влияния атомов в молекулах.

Замечательные успехи физики в конце 19 и в 20 вв. оказали огромное влияние на развитие Х. с. т. почти во всех направлениях. Особенно большое значение имело в этом отношении открытие электрона, создание затем учения о строении атомов и электронное истолкование природы *химической связи*. Могущественную помощь в пополнении наших знаний о внутреннем строении молекул оказали физич. методы исследования.

Прямым развитием классич. теории химич. строения следует считать теорию электронных смещений (см. *Индукционный эффект*, *Индуктомерный эффект*, *Мезомерия*). Особенно большое значение имела теория электронных смещений для истолкования физич. смысла основных положений и частных правил, относящихся к взаимному влиянию атомов. Другой путь развития классич. Х. с. т. наметился после возникновения *квантовой химии*. Ее методы сводятся к тому, что электронное строение молекул рассчитывается в тех или иных приближениях при помощи уравнений квантовой механики, а полученные данные о распределении электронов коррелируются со свойствами органич. частиц (молекул, радикалов, ионов) или их структурных элементов. И при таком методе представления о взаимном влиянии атомов приобретает более глубокий смысл. Напр., согласно одному из правил Марковникова, замещение по связям С—Н в предельных углеводородах идет в метиленовых группах легче, чем в метильных. Расчеты методом молекулярных орбит (К. Сандорфи, 1955) показали, что в пропане на связь С—Н в метиленовой группе из общего σ -электронного облака приходится 1,907, а на связь С—Н метильной группе 1,921 σ -электрона. Отсюда очевидный вывод, что замещение в предельных углеводородах идет легче всего по связи С—Н с меньшим σ -электронным зарядом. Квантово-химич. теория электронного строения органических соединений — теории количественные и в этом их преимущество как перед классической теорией химического строения, так и перед теорией электронных смещений.

Таким образом, в результате разработки Х. с. т. в 20 в., происходившей под влиянием огромных успехов теоретич. и экспериментальной физики, она выступает теперь в форме электронных теорий строения и реакционной способности органич. соединений. Однако и в прежней, классической, форме Х. с. т. не по-

теряла своего значения: она, наряду со стереохимией, остается помощником химика-органика на первых шагах любой его работы: когда он собирается получить новое вещество, он руководствуется планом — структурной формулой, когда он встречается с новым веществом или неожиданным продуктом реакции — он в первую очередь стремится установить его химич. строение в бутлеровском смысле этого слова — порядок связи атомов между собой. Понятие о химическом строении в его классической формулировке служит также основой современных номенклатуры и систематики органич. соединений. Современное развитие Х. с. т. можно проследить также по ст. *Молекула, Химическая связь, Органическая химия*.

Лит.: Бутлеров А. М., Соч., т. 1—3, М., 1953—1958; Марковников В. В., Избр. труды, М., 1955; Столетие теории химического строения. Сб. ст. А. М. Бутлерова, А. Кекуле, А. С. Купера, В. В. Марковникова, М., 1961; Бьюк Г. В., История классической теории химического строения, М., 1960; е г о ж е, История электронных теорий органической химии, М., 1963; Состояние теории химического строения в органической химии. Доклад комиссии отделения химич. наук АН СССР, М., 1954.

Г. В. Бьюк.

ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО — термин, применявшийся для характеристики способности данных веществ к химич. взаимодействию между собой, или для характеристики степени устойчивости получающегося при этом соединения в отношении разложения на исходные вещества. В разное время Х. с. пытались оценивать по разным параметрам реакций. В середине 19 в. в качестве меры Х. с. начали использовать количество тепла, выделяющегося при реакции (см. *Бертло-Томсена принцип*). Однако существование самопроизвольно протекающих *эндотермических реакций* показало ограниченную применимость этого положения. Вант-Гофф, применив *второй закон термодинамики*, доказал (1883), что направление самопроизвольного течения реакции определяется не тепловым эффектом реакции, а максимальной работой ее. При этом он вывел уравнение, количественно выражающее зависимость этой величины от концентрации веществ, участвующих в реакции (см. *Изотермическое уравнение*), и зависимость направления самопроизвольного течения реакции от соотношения между этими концентрациями. В настоящее время вместо максимальной работы рассматривают изменения изобарно-изотермич. потенциала (энергии Гиббса) ΔZ для реакций, происходящих при постоянных темп-ре и давлении, или изменения изохорно-изотермич. потенциала (энергии Гельмгольца) ΔF для реакций, происходящих при постоянных темп-ре и объеме. Понятие о Х. с. при этом уже не применяется.

Лит. см. при ст. *Термодинамика химическая*.

В. А. Куреев.

ХИМИЯ — наука о веществах и их превращениях, одна из отраслей естествознания. Предметом Х. являются химич. элементы (атомы) и их соединения; к превращениям же, изучаемым Х., относятся также, при к-рых молекулы одного соединения обмениваются атомами с молекулами других соединений или распадаются на молекулы с меньшим числом атомов, а также вступают в иные взаимодействия — химические реакции, в результате к-рых возникают новые химич. вещества. Атомы претерпевают в химич. процессах нек-рые изменения лишь в наружных электронных оболочках, тогда как ядро и внутренние электронные оболочки при реакциях не меняются.

Современная Х. является настолько обширной отраслью естествознания, что многие ее разделы представляют собой по существу самостоятельные, хотя и тесно взаимосвязанные науки. Деление Х. на разделы осуществляется, исходя из различных принципов. В связи с двумя основными классами изучаемых веществ — неорганических и органических, Х. делится на *неорганическую химию* и *органическую химию*. Исследование химич. объектов и явлений при помощи физич. методов и с использованием законов физики лежит в основе *физической химии*, к-рая, в свою очередь, объединяет ряд самостоятельных быстро развивающихся дисциплин (таковы *термодинамика химическая, кинетика химическая, коллоидная химия, электрохимия, фотохимия, радиационная химия* и др.). Кроме физики, современная Х. тесно связана и с другими естественными науками, особенно с биологией и геологией. На границе между Х. и биологией развиваются *биохимия* и *молекулярная биология*, изучающие химич. соединения и их превращения в живых организмах, на границе Х. с геологией — *геохимия* (а также *космохимия*), изучающая поведение химич. элементов в земной коре (и в космосе). В связи с широким прикладным значением методов химич. анализа, применяемого во всех отраслях Х. и химич. пром-сти, самостоятельный характер приобрела *аналитическая химия*.

Происхождение слова «химия» спорно. Чаще всего его связывают с наименованием Древнего Египта «Хем», что означает «темный», «черный» (очевидно, по цвету почвы долины реки Нил); смысл же названия — египетская наука. Нек-рые считают, что слово «Х.» произошло от древнегреческого χημία — искусство выплавки металлов. Современное название Х. производится от позднелатинского chimia и является интернациональным, напр. нем. Chemie, франц. chimie, англ. chemistry и т. д.

Х. находится в тесном единстве с практикой, она развивалась и развивается в связи с практич. потребностями человека. Сведения из истории химии. Еще задолго до нашей эры в ряде стран Древнего мира (Египет, Китай, Индия) возникли такие отрасли произ-ва, как металлургия, стеклоделие и крашение. В связи с развитием этих производств появились и первые практич. сведения из области Х. Никаких научных представлений о составе вещества и его превращениях в Древнем мире не существовало. Отсутствовало само понятие химич. элемента; его заменяло неопределенное натурфилософское учение о стихиях, или элементах — сочетаниях качеств (огне, воде, воздухе, земле), получившее наиболее законченный вид у Аристотеля; эти отвлеченные представления не были связаны с практикой.

В средние века развитие Х., называвшейся тогда арабским словом алхимия, шло по пути разработки рецептов для приготовления разнообразных веществ, применявшихся в цеховом кустарном произ-ве. Однако практич. использование химич. знаний сильно тормозилось раздробленностью и замкнутостью цехового произ-ва. Научно-теоретич. база в период алхимии отсутствовала — ее почти целиком подменяли схоластич. догматы и мистика, в частности представления о неких субстанциях (началах), якобы входящих в состав всех тел. Основным направлением исследований алхимиков были бесплодные поиски т. н. «философского камня», с помощью к-рого удалось бы превращать любой металл в золото. С эпохи Возрождения догматы алхимии подвергаются пересмотру, и химич. исследования все в большей степени направляются на нужды практики: развиваются металлургия и стеклоделие, произ-во керамики и красок (труды Бирингуччо, Агриколы, Палисис, Глаубера и др.). В связи с ростом городов и возникновением эпидемий появляется особое медицинское направление алхимии (Парацельс, Ван-Гельмонт и др.), получившее название *ятрохимии*. Венцу исканий — философскому камню — стали приписывать способность излечивать все болезни. В алхимич. период были накоплены экспериментальные навыки и наблюдения в области Х., в частности

разработаны и усовершенствованы конструкции печей и лабораторных приборов, достигнуто большое искусство в очистке веществ (кристаллизация, перегонка и др.), получены новые химич. препараты и т. д. Распирение практич. использования Х., в свою очередь, повлекло за собой крушение алхимич. догм и возникновение первых научных истолкований химич. явлений.

Новое слово в Х. было сказано Р. Бойлем (1661), к-рый доказал несостоятельность представлений об элементах-началах и дал первое научно обоснованное определение химического элемента как предела разложения вещества на составные части; Бойль поднял Х. на высшую ступень, придав первостепенное значение эксперименту — анализу и синтезу. Несмотря на то, что взгляды Бойля не приобрели широкого круга сторонников, стремление разлагать вещества на их составные части прочно укоренилось и дало свои плоды. Однако в исследованиях этого периода еще преобладает качественный подход. Этим гл. обр. и объясняется тот факт, что первая теория в Х. — теория флогистона, удовлетворяла исследователей в течение столетия (18 в.), хотя в основе ее лежало ложное утверждение о том, что во всех телах содержится особое начало горючести. Теория флогистона впервые дала общее, хотя и ошибочное, объяснение широкому кругу химич. превращений, связанных с процессами обжига металлов и горения.

В 1756 М. В. Ломоносов на основе количественных опытов установил, что горение и окисление являются процессами соединения окисляемого вещества с частицами воздуха, а А. Лавуазье в 1774—77 доказал, что это соединение происходит с определенной составной частью воздуха — кислородом. В 1748 Ломоносов и независимо от него в 1774 Лавуазье открыли закон сохранения массы веществ в химических реакциях. После открытия этого закона Х. была превращена из качественно-описательной в количественную науку. Вторая половина и особенно последняя четверть 18 в. весьма богаты экспериментальными открытиями в области Х. К началу 18 в. было известно только 13 химич. элементов, а к концу 18 в. — 32, т. е. за одно столетие было открыто 19 элементов, в т. ч. кислород, водород, азот, хлор. Кроме того, в 18 в. установлен состав воздуха и воды, открыты окись и двуокись углерода, аммиак, сернистый ангидрид и др. газообразные соединения. Исследование газов приобрело широкий размах и составило направление пневматической химии.

К концу 18 в. завершается ниспровержение теории флогистона и окончательно утверждается кислородная теория горения. На этой основе происходит коренной пересмотр всех теоретич. представлений прошлого, разрабатывается новая химич. номенклатура (Лавуазье и др.), утверждается количественный подход к изучению всех процессов. Химия в этот период была наукой по преимуществу аналитической.

Следующий этап истории Х., занимающий почти весь 19 в., характеризуется разработкой теоретич. основ Х., к-рые группируются вокруг центральной проблемы — атомно-молекулярного учения. Революцию в области Х. произвел Дж. Дальтон (1803), к-рый возродил возникшие еще в древности представления о прерывистом строении материи и выдвинул атомистич. теорию в экспериментально обоснованной форме. Химич. элементы у Дальтона получили количественную характеристику — атомный вес. Открытые в этот период основные стехиометрич. законы Х. — постоянства состава и кратных отношений, вместе с ранее открытым законом сохране-

ния массы, получили теоретич. обоснование и стали основой дальнейших количественных исследований. Огромная заслуга в утверждении и распространении атомистич. теории принадлежит Я. Берцелиусу, в работах к-рого (1814) содержатся данные об атомных весах 46 элементов и о составе 2000 соединений. Четкое разграничение понятий атома и молекулы было дано А. Авогадро (1811), установившим закон, к-рый лег в основу определения молекулярных весов. Однако работа Авогадро долгое время не получала признания, что тормозило развитие основных идей в области Х. 19 в. Лишь после убедительного доклада С. Канниццаро на первом международном съезде химиков в Карлсруэ (1860) атомные веса, определенные с помощью закона Авогадро, стали общепринятыми.

К важнейшим достижениям Х. начала 19 в. надо отнести применение электрич. тока для разложения сложных химич. веществ. Этим путем Г. Деви были открыты новые элементы: К, Na, Ca, Sr, Ba и Mg. Некоторые вещества, считавшиеся простыми, оказались сложными (напр., щелочи) и, наоборот, считавшиеся сложными — оказались простыми (хлор). Разлагая электрич. током соли, кислоты и щелочи, Берцелиус сделал вывод, что все вещества содержат два рода электричества — положительное и отрицательное. Химич. родство Берцелиус объяснял электрич. притяжением. На основе своей *дуалистической системы* Берцелиус дал первую в Х. классификацию элементов и их соединений. Хотя представления Берцелиуса были во многом ошибочны, открытия связи между электрич. и химич. явлениями сыграли большую роль в последующем развитии учения о природе химич. сил.

После того как было установлено понятие химич. элемента и заложены основы химич. атомистики, главной целью Х. стало изучение свойств элементов и свойств химич. соединений в зависимости от их состава. Тогда же стали привлекать к себе внимание вещества животного и растительного происхождения. Систематич. изучение их привело к появлению новой ветви Х., получившей наименование органической. Благодаря работам Я. Берцелиуса, Ю. Либиха, Ж. Дюма и др. были разработаны методы анализа органич. соединений и исследованы многие природные органич. вещества. С течением времени был накоплен обширный опытный материал, к-рый потребовал обобщений, направленных на выяснение особенностей химич. природы органич. веществ. Так стали возникать первые теории органич. химии: *этерина теория*, *унитарная теория*, *радикалов теория*, *типов теория*. В 1852 Э. Франкленд ввел представление о валентности химич. элементов, а в 1857 А. Кекуле развил теорию валентности применительно к органич. соединениям, установив четырехвалентность углерода и возможность образования углеродных цепей.

На основе теоретич. представлений первой половины 19 в. удалось построить удовлетворительную классификацию органич. соединений. Однако ни одна из ранних теорий не была в состоянии объяснить явление, названное тогда же *изомерией*. Эту кардинальную задачу решила теория химического строения, впервые сформулированная А. М. Бутлеровым в 1861. Эта теория сразу же стала действенным орудием исследования. Она дала возможность не только объяснять, но и предвидеть различные случаи изомерии, предугадывать возможные направления реакций, делать заключения о механизмах реакций, проектировать новые соединения и осуществлять их планомерный синтез (см. *Химическое строение теория*). С нее начинается новый период в развитии Х., характеризующийся тем, что из науки преимущественно аналитической она превращается

в науку синтетическую. Х. этого периода обычно называют классической химией.

В те же 60-е гг. произошло и следующее выдающееся событие: в 1869 Д. И. Менделеев открыл п е р и о д и ч е с к и й з а к о н, на основе которого создал научную систематику химич. элементов, вскрывшую их взаимосвязь и позволившую предсказать существование и свойства не открытых еще в то время элементов. Периодич. закон нашел блестящее экспериментальное подтверждение и лег в основу всего последующего развития Х. (см. *Периодическая система элементов Менделеева*).

Теория химич. строения была позже распространена на установление структур неопределенных, ароматич. и алициклич. соединений (А. Кекуле, К. Э. Эрленмейер, В. В. Марковников, А. Байер и др.); ее дальнейшим развитием явилось учение о взаимном влиянии атомов в молекулах, определяющем свойства соединений (В. В. Марковников, А. М. Зайцев). Все это способствовало развитию синтетич. работ. 70-е и последующие годы 19 в. называют периодом «т р и у м ф а л ь н о г о ш е с т в и я о р г а н и ч е с к о г о с и н т е з а». В эти годы были получены все важнейшие представители углеводородов, спиртов, альдегидов и кетонот, карбоновых кислот, галогено- и нитропроизводных. Были разработаны универсальные методы синтеза, напр.: посредством динкорганич. соединений (А. М. Зайцев, Е. Е. Вагнер), с помощью галогенидов алюминия (Ш. Фридель, Д. Крафтс и др.). В 80-х гг. были начаты исследования в области ацетиленовых, алленовых и 1,3-диеновых углеводородов (А. Е. Фаворский). Значительными оказались успехи в исследовании сахаров, пуриновых оснований; были сделаны первые шаги в химии природных пигментов и даже белков (Э. Фишер, М. Ненцкий и др.). Выдающаяся роль в развитии теории и в изучении природных соединений сыграло появление стереохимич. представлений (И. Вислиценус, Я. Вант-Гофф и Ж. Ле Бель) (см. *Стереохимия*).

Вторая половина 19 в. характерна в истории Х. еще и тем, что в этот период, особенно с конца 70-х гг., в самостоятельную отрасль оформляется ф и з и ч е с к а я х и м и я. Подготовленная ранними исследованиями электрохимич. процессов (М. Фарадей, Р. Клаузиус, Ф. Кольрауш и др.), термохимич. явлений (Г. И. Гесс, М. Бертло, Н. Н. Бекетов) и представлениями о химич. равновесиях (К. Бертолле, Л. Вильгельми, К. Гульдберг и П. Вааге), эта ветвь Х. в 1880—90 развивалась особенно бурно. С. Аррениус выдвигает теорию электролитич. диссоциации. Я. Вант-Гофф создает основы учения о скоростях химич. реакций и осмотич. теорию растворов. В. Оствальд предлагает кинетич. интерпретацию катализа. Термодинамика после работ Дж. Гиббса, М. Планка, Я. Вант-Гоффа и В. Нернста превращается из механич. теории тепла в универсальную теорию физич. и химич. процессов, возникает химич. термодинамика.

Конец 19 в. ознаменовался выдающимися открытиями в области физики, в результате к-рых была установлена сложная структура атома, прежде считавшегося неделимым. Учение о с т р о е н и и а т о м а и, в частности, его электронной оболочке легло в основу выводов об электронной природе химической связи. Это положило начало современному этапу развития Х.

Успехи современной химии. Современная Х. настолько обширна и разнообразна как по объектам, так и по методам исследования, что представляется целесообразным рассматривать современное состояние и дальнейшие пути ее развития в отдельных статьях; таковы *Неорганическая химия*, *Органическая химия*,

Аналитическая химия, *Физическая химия*, *Биохимия*, *Геохимия* и др. статьи, посвященные более узким областям Х.

Здесь отметим лишь нек-рые важнейшие успехи современной Х.

Открытие законов *квантовой механики* (1926), управляющих движением электронов в атомах и молекулах, позволило раскрыть природу химич. взаимодействий. Было окончательно установлено, что нет особых по своей природе химич. сил, к-рые существовали бы наряду с электрич. силами, силами тяготения и ядерными силами; химич. взаимодействие создается электрич. силами взаимного притяжения и отталкивания электронов и атомных ядер, а его особенности вытекают из квантово-механич. законов. С этого времени развивается *квантовая химия*.

Наряду с изучением строения и свойств веществ все большее внимание уделяется химич. превращениям как процессам, протекающим во времени, т. е. *кинетики химической*. В связи с этим интенсивно изучаются короткоживущие активные формы — свободные радикалы и т. п., являющиеся промежуточными образованиями в химич. реакциях.

Для раскрытия строения сложных химич. соединений наряду с классическими химич. методами весьма широко используются физич. методы — рентгеноструктурный анализ, спектроскопия, радиоспектроскопия и др. Физические методы находят большое применение и для изучения механизма реакций.

В послевоенный период неорганич. Х. успешно решает задачи, поставленные новой техникой. В связи с использованием атомной энергии, освоением космоса, пространством, широко развернувшимся строительством и др. технич. проблемами потребовались материалы с таким ценным сочетанием физико-химич. и механич. свойств, к-рое не встречается у ранее использовавшихся природных или синтетич. веществ (напр., сочетание стойкости и агрессивным средам с механич. прочностью и жаропрочностью). К числу созданных за последний период неорганич. материалов относятся *керметы*, *сапы*, *ситааллы*, неорганич. полимеры (см. *Высокомолекулярные соединения неорганические*) и др. Одновременно продолжается широкая разработка методов получения особо чистых веществ (в первую очередь редких металлов), особенно необходимых для полупроводниковой и ядерной техники. Вместе с тем интенсивно развиваются и более ранние направления неорганич. Х.; она служит научной базой как *металлургии*, так и основной химич. пром-сти (произ-во солей, кислот и щелочей). Последняя необходима и для развития тяжелой индустрии, и для интенсификации сельского хозяйства (произ-во *минеральных удобрений*).

За последние 25—30 лет больших успехов достигла органич. Х. Ее основная концепция — о взаимном влиянии атомов в молекулах, определяющем направление реакций и реакционную способность, с развитием учения о химической связи приобрела более точный и глубокий смысл. Оказался возможным приближенный расчет электронных структур молекул и коррелирование распределения электронов со свойствами соединений. К новым теоретич. проблемам, разрешаемым в органич. Х. на основе электронных представлений, относятся проблема «ароматичности» (см. *Ароматические системы*), закономерность замещения в ароматич. ряду (см. *Ориентации правило*), особенности реакций сопряженных систем (см. *Сопряжение связей*) и др. Велики и экспериментальные успехи органич. Х. последних лет. К ним относятся: разработка обширных областей *элементоорганических соединений*, высокомолекулярных соединений искусственных и природных (напр., белков, в том числе синтез инсулина); получение витаминов и антибиоти-

ков, гормонов и др.; изучение процессов жизнедеятельности и поведения веществ в клетке и ее элементах на молекулярном уровне, синтез многочисленных фторорганических соединений.

Все эти достижения теоретической и экспериментальной органич. Х. составили основу развития разнообразных промышленных отраслей—*каучука синтетического, пластических масс и искусственных волокон* (см. *Волокна текстильные*), *лекарственных веществ, инсектицидов, гербицидов, дефолиантов, моющих средств* и т. д.

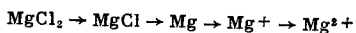
Лит. см. при ст. *Неорганическая химия, Органическая химия, Физическая химия, Аналитическая химия, Биохимия, Геохимия* и др.

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР.

Понятие «высоких температур» применяется в химии к весьма различным областям температур. В данной статье в этот термин вкладывается следующее содержание: рассматриваются свойства веществ при температурах столь высоких, что энергия теплового движения частиц становится соизмеримой с энергией связи между этими частицами в молекулах или кристаллах (при обычных же или умеренно-повышенных температурах эти вещества достаточно устойчивы). Грубо говоря, имеется в виду область примерно от 2000 до 10000 или до 20000° К, т. е. при более высоких темп-рах почти не остается молекул и атомы большей частью уже переходят в состояние ионов.

Химия высоких температур представляет собой в настоящее время молодое направление химич. исследований и находится еще в стадии накопления фактич. материала. Первоначально интерес к этой области возник в связи с практич. потребностями новой техники. В дальнейшем расширению исследований способствовали повышение доступности высоких темп-р для эксперимента, развитие теории состояния веществ при высоких темп-рах, развитие методов расчета термодинамич. свойств веществ при высоких темп-рах на основе выводов статистич. термодинамики и широкое использование этих методов с применением быстродействующих электронных счетных машин. Таким путем получена обширная информация о свойствах большого числа веществ. Для получения высоких температур используют методы индукционного нагрева высокочастотным переменным током, методы электрич. дуги, плазменной горелки, взрывающихся проволочек, лазеров, соответствующих химич. реакции, и др. (см. *Плазма, Ракетное топливо*).

При переходе в область высоких темп-р чрезвычайно усиливается реакционная способность веществ, возрастают скорости реакций, развиваются процессы диссоциации и разложения. Типичным развитием процессов диссоциации с повышением темп-ры является ряд превращений вида



с частичным образованием в соответствующих областях температур двухатомных молекул Cl_2 и Mg_2 . Когда энергия теплового движения становится соизмеримой с энергией химич. связей в молекулах (и в кристаллах), то могут происходить процессы диссоциации, в к-рых многие радикалы (OH , MgCl) и свободные атомы находятся в равновесии с исходными молекулами и в сущности сами должны рассматриваться как молекулы. Такие процессы можно количественно характеризовать термодинамич. параметрами реакции — тепловым эффектом ее, константой равновесия, степенью диссоциации, изменением энтропии и проч.

Когда энергия теплового движения становится соизмеримой с энергией возбуждения новых электронных уровней или даже с энергией связи электронов в молекулах и атомах, то процессы электронного

возбуждения атомов и молекул (термич. возбуждение их) и соответственно процессы ионизации их (термич. ионизация) происходят тоже как обратимые процессы и могут быть количественно характеризованы соответствующими термодинамич. параметрами. С начала термич. ионизации система становится плазмой (см. *Плазма, Химия плазмы*). Взаимодействия, происходящие с участием возбужденных частиц, могут приводить к образованию сочетаний, непривычных для обычных темп-р, напр. Mg_2 . Поэтому при высоких темп-рах приобретают значение новые виды частиц или более простые, чем при обычных температурах (напр., CaF , SiO , AlO), или более сложные (C_2 , C_3 , Ge_3 , Mo_5O_{15} и др.).

На рис. 1 показано влияние темп-ры на состав продуктов термич. диссоциации CO_2 до 25 000° К при давлении $p =$

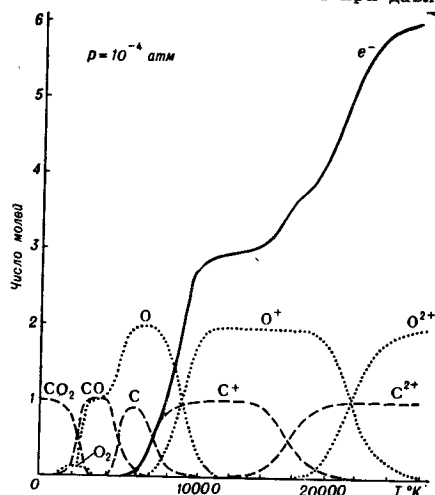
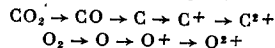


Рис. 1.

$= 10^{-4}$ атм (по расчетным данным). Состав системы характеризуется здесь числом молей частиц различного вида, получающихся из одного моля CO_2 при данной темп-ре. Отчетливо вырисовываются цепи превращений



При данном давлении система переходит в состояние плазмы, начиная примерно с 6000° К. При более высоких давлениях все кривые рис. 1 соответственно смещаются и растягиваются вправо. (Здесь игнорировано при расчете образование молекул недиоксида углерода C_2O_2 и молекул C_2 , C_3 и др.).

С повышением темп-ры все меньшее число веществ остается в конденсированном состоянии. В настоящее время неизвестны вещества с темп-рами плавления существенно выше 4000° К и, вероятно, к 6000° К уже не останется веществ, способных существовать в жидком состоянии при атмосферном давлении. Процессы парообразования при высоких темп-рах отличаются своеобразием и большей частью являются химич. процессами. В каждой температурной области парообразование происходит в результате разрыва тех связей, к-рые способны преодолевать тепловое движение частиц при этих темп-рах. При низких и обычных темп-рах испаряются жидкости и кристаллы с молекулярным строением. При высоких темп-рах тепловое движение может преодолевать связи, существующие между частицами в металлч. или ионных кристаллах и расплавах, а также в кристаллах с ковалентными связями между частицами. В образовании пара в таких случаях часто принимают участие валентно ненасыщенные атомы или группы атомов (радикалы). При взаимодействии их между собой в результате образования между ними ковалентных связей в парах могут образовываться более сложные частицы. В других

случаях причиной образования более сложных частиц может служить междипольное взаимодействие, напр. при образовании димера $(\text{LiF})_2$. Кроме того, переход частиц пара в возбужденное состояние приводит к возможности возникновения таких связей, к-рые не возникают при обычных темп-рах, как, напр., при образовании молекулы Mg_2 . Поэтому высокотемпературные пары состоят обычно из частиц различного вида, частично находящихся в динамич. равновесии между собой. Многообразие частиц в паре сильно возрастает, если происходит одновременное образование пара двух веществ и частицы их могут соединяться между собой. В таблице 1 приведены частицы, содержащиеся в парах нек-рых веществ.

Таблица 1

Конденсированная фаза	Частицы в газовой фазе*
LiF	$\text{LiF}, (\text{LiF})_2, (\text{LiF})_3, (\text{LiF})_4$
LiOH	$\text{LiOH}, (\text{LiOH})_2, (\text{LiOH})_3$
V_2O_5	$\text{V}_4\text{O}_{10}, \text{V}_4\text{O}_8, \text{V}_6\text{O}_{14}, \text{V}_6\text{O}_{12}, \text{V}_2\text{O}_4$
WO_3	$(\text{WO}_3)_2, (\text{WO}_3)_4, (\text{WO}_3)_5$
C	$\text{C}_2, \text{C}_1, \text{C}_3, \text{C}_5, \text{C}_6$ и небольшое число более сложных частиц
LiAlF_4	$\text{LiF}, (\text{LiF})_2, \text{AlF}_3, \text{LiAlF}_4$
$\text{NaOH} + \text{HCl}$	$\text{NaOH}, (\text{NaOH})_2, \text{NaCl}, (\text{NaCl})_2, \text{Na}(\text{OH})\text{Cl}$
$\text{NaF} + \text{ZrF}_4$	$\text{NaF}, \text{ZrF}_4, (\text{NaF})_2, \text{NaZrF}_5$

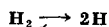
* Наблюдаемые большей частью в виде положительных ионов в масс-спектрометре.

Основные термодинамич. соотношения, связывающие изменение изобарного потенциала ΔZ , изменение энтальпии ΔH и изменение энтропии ΔS между собой и со значением константы равновесия K_a при данной температуре $T^\circ \text{K}$

$$\Delta Z = \Delta H - T \Delta S; \quad R \ln K_a = -\frac{\Delta H^\circ}{T} + \Delta S$$

справедливы и для высоких темп-р. Они показывают, что при прочих равных условиях относительное значение энтропийного фактора $T \Delta S$ возрастает с повышением температуры. Это относится, в частности, и к условиям стандартного состояния веществ, т. е. к значениям ΔZ° , ΔH° и ΔS° . Во многих группах газовых химич. реакций изменения ΔH° и ΔS° с температурой относительно невелики, в особенности по сравнению с изменением T . В таких случаях $T \Delta S^\circ$, а следовательно, и ΔZ° часто можно бывает приближенно рассматривать как линейные функции температуры. В этих случаях $\ln K_a$ является линейной функцией обратной темп-ры. При достаточно высоких темп-рах абсолютное значение константы равновесия в большей степени определяется стандартным изменением энтропии, а влияние теплового эффекта реакции, выражаемое величиной $\Delta H^\circ/T$, относительно все более уменьшается с повышением темп-ры.

Таблица 2. Термодинамические параметры реакции



$T, ^\circ \text{K}$	ΔH° , ккал/моль	$\frac{\Delta H^\circ}{T}$	ΔS°	K_a
		кал/град-моль		
298,15	104,19	349,45	23,59	$5,92 \cdot 10^{-12}$
2000	108,46	54,23	28,69	$2,62 \cdot 10^{-6}$
5000	111,06	22,21	29,59	$4,09 \cdot 10^{-1}$
10000	111,76	11,18	29,66	$1,10 \cdot 10^1$
15000	134,61	8,97	31,37	$7,86 \cdot 10^4$

Таблица 2 иллюстрирует соотношения между этими величинами для реакции атомизации водорода

$\text{H}_2 = 2\text{H}$ при разных темп-рах до $15\,000^\circ \text{K}$. Определяемое отсюда влияние темп-ры на степень диссоциации (α) двухатомных молекул водорода на свободные атомы, при давлении $p = 1 \text{ атм}$ представлено на рис. 2. С повышением давления степень диссоциации уменьшается. Следует заметить, что при $15\,000^\circ \text{K}$ становится уже довольно значительной термич. ионизация атомов водорода $\text{H} = \text{H}^+ + e^-$. Константа равновесия в этом процессе при $15\,000^\circ \text{K}$ равна 0,24.

Скорости реакций, известных при более низких темп-рах, сильно увеличиваются при переходе к высоким темп-рам. Вместе с тем при высоких температурах могут происходить реакции, к-рые из-за высокой энергии активации не происходят при более низких темп-рах. Уже при 2000°K легко проходят реакции с энергетич. барьером в 100 ккал.

Лит.: Исследования при высоких температурах, пер. с англ., М., 1962; Техника высоких температур, пер. с англ., М., 1959; Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник, т. 1—2, 2 изд., М., 1962; Щукарев С. А., Лекции по общему курсу химии, т. 1—2, Л., 1962—64; Киреев В. А., Усп. химии, 1964, 33, вып. 6, 707; Physicochemical measurements of high temperatures, ed. J. O. M. Bokris [a. o.], L., 1959; Sugden T. M., Ann. Rev. Phys. Chem., 1962, 13, 369; Margrave J. L., Science, 1962, 135, № 3501, 345; Kelley K. K., Bull. Bur. Mines, 1960, № 584; Mc. Bride B. J. [a. o.], Thermodynamic properties to 6000°K for 210 substances involving the first 18 elements, Washington, 1963; JANAF Thermochemical tables, Washington, 1965. В. А. Киреев.

ХИМИЯ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР. Изучение химич. реакций при темп-рах ниже -100° представляет собой новую и быстро развивающуюся область химии. Эта температурная граница (-100°) до нек-рой степени условна. В настоящее время исследования ведутся в основном при темп-рах, близких к точке кипения жидкого азота (-196°). До недавнего времени протекание химич. реакций при таких низких темп-рах казалось мало вероятным ввиду того, что с понижением темп-ры резко падает величина множителя Аррениуса $e^{-E/RT}$, учитывающего необходимость преодоления активационного барьера. Кроме того, при низких темп-рах большинство химич. веществ находится в твердом состоянии, когда подвижность частиц крайне мала и необходимое для реакции столкновение молекул затруднено.

В середине 50-х гг. было обнаружено, что при темп-ре кипения жидкого гелия (-269°) удается заморозить и сохранить в течение длительного времени полученные при комнатных темп-рах высокоактивные атомы N, H, O, радикалы OH, NH_2 и т. д. Эти работы послужили толчком к интенсивному исследованию различных химич. реакций с участием радикалов свободных при низких темп-рах в твердой фазе. Открытая вслед за этим возможность получения радикалов и ионов при воздействии проникающих излучений на твердые замороженные вещества позволила постепенно расширить круг исследуемых объектов и в настоящее время изучение элементарных актов взаимодействия различных частиц в твердой фазе при низких темп-рах является одной из центральных задач современной химич. кинетики.

Получение и превращение радикалов. Радикалы или атомы при низких темп-рах могут образоваться при быстрой конденсации газовых смесей, в к-рых они генерируются с помощью электрозаряда, термически, фотохимически и т. д. Для уменьшения возможности радикальных реакций в процессе конденсации в смесь обычно добавляется

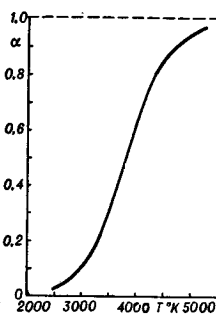


Рис. 2.

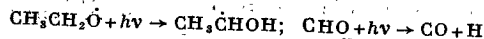
значительное количество вещества, наз. матрицей, с к-рым радикалы не реагируют. В качестве матриц часто используются аргон, ксенон и нек-рые другие вещества. Однако наиболее распространенный в настоящее время метод получения радикалов заключается в действии проникающих излучений на твердые охлажденные вещества. Таким путем обычно получают радикалы при радиоллизе различных органич. соединений, содержащих водород. Так, напр., при радиоллизе углеводородов образование радикалов происходит в результате разрыва C—H связи по реакции $RH \rightarrow R + H$. При темп-рах, близких к -200° , атом H может диффундировать в твердом углеводороде и легко уходит из ячейки, где остается мало подвижный при низких темп-рах радикал R. Как правило, при проведении подобных работ используется метод электронно-парамагнитного резонанса, дающий возможность не только измерять концентрацию стабилизированных радикалов, но и проводить их идентификацию. Под влиянием проникающих излучений при низких темп-рах в твердых телах получаются радикалы в концентрациях, достигающих десятых долей процента. С увеличением времени облучения концентрации стабилизированных радикалов сначала растут, а затем достигает предельного значения, практически не изменяющегося с увеличением дозы. В зависимости от природы вещества число стабилизированных радикалов меняется в пределах от 10^{18} до 10^{20} рад/г. Эти концентрации на 1—2 порядка меньше тех, к-рые можно ожидать, исходя из статистически равномерного распределения радикалов в инертной матрице. Установлено, что прекращение роста концентрации радикалов при увеличении дозы не связано непосредственно с рекомбинацией радикалов вследствие их диффузии.

Для объяснения низких значений максимально достижимых концентраций стабилизированных радикалов было предложено несколько моделей. Наиболее распространенная получила т. наз. тепло-печочная модель. Суть ее заключается в следующем. По мере накопления статистически равномерно распределенных активных центров повышается вероятность их возникновения в непосредственной близости друг к другу, к-рая ведет к реакции рекомбинации. Значительное количество тепла, выделяющегося в процессе такой реакции, приводит к возникновению тепловой волны, к-рая нагревает окружающий объем. При этом, если концентрация стабилизированных активных центров велика, то распространяющаяся тепловая волна может вызвать рекомбинацию других активных центров и возникает своеобразная тепло-печочная реакция, сильно понижающая концентрацию стабилизированных активных центров. С помощью подобных представлений удалось получить удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными значениями в случае атомов азота, стабилизированных при -269° .

При повышении темп-ры замороженные радикалы могут вступать в различные реакции, приводящие к синтезу продуктов, к-рые часто трудно получить иными методами. Простейшим интенсивно изучаемым процессом является реакция рекомбинации. Установлено, что рекомбинация радикалов в замороженных твердых телах, как правило, связана с различными фазовыми переходами. В моменты таких переходов происходит увеличение подвижности молекул, к-рое и приводит к гибели радикалов. В аморфных веществах процесс рекомбинации в ряде случаев может быть описан кинетич. законом реакции 2-го порядка. В кристаллич. веществах, в отличие от аморфных, гибель радикалов обычно имеет более сложный характер. Так, напр., радикалы HO_2 , полученные низкотемп-рым фотолизом кристаллич. перекиси водорода,

погибают в процессе повышения темп-ры так, что при каждой темп-ре рекомбинирует лишь вполне определенная часть радикалов. Такой процесс получил название ступенчатой рекомбинации.

Кроме рекомбинации радикалов при низких темп-рах, подробно изучены также реакции присоединения атомов H по двойной связи. Атомы водорода получались путем диссоциации H_2 на нагретой до высоких темп-р вольфрамовой проволоке и вводились в реакцию с различными олефинами, охлажденными до -196° . Таким путем удалось определить энергии активации реакций низкотемп-рого гидрирования и составить представление об элементарных актах этого процесса. При низких темп-рах подробно изучены и реакции радикала OH. Этот радикал, обычно получаемый фотолизом H_2O_2 , при темп-рах -196° может отрывать водород из различных веществ по реакции $OH + RH \rightarrow R + H_2O$. Особенно легко идет эта реакция в случае спиртов. На примере спиртов и ряда других соединений показано, что стабилизированные радикалы могут поглощать свет и вступать в реакции изомеризации и фоторазложения. Так, напр., в случае этилового и метилового спиртов при темп-ре -196° возможны реакции типа:



Накопленные при низкой темп-ре атомы и радикалы в определенных условиях могут привести к цепной реакции. Такие реакции осуществляются в случае низкотемп-рой полимеризации и при фотохимич. гидробромировании олефинов и галогенотехинич. При -196° под влиянием УФ-света или γ -радиации Co^{60} бромистый водород легко присоединяется к этилену, пропилену и ряду других олефинов, давая соответствующие бромистые алкилы. Реакция идет в твердой фазе по механизму, в к-ром переплетаются черты цепного и теплового взрывов.

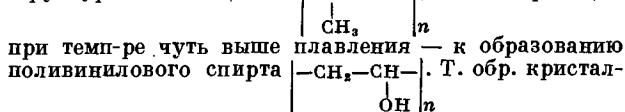
Изучение поведения и свойств замороженных радикалов имеет большое значение и позволяет глубже вскрыть элементарный механизм взаимодействия двух частиц. При низких темп-рах происходит строгий энергетич. отбор, т. е. протекают только реакции, имеющие наименьшую энергию активации. Так, напр., удалось показать, что из двух реакций — рекомбинации и диспропорционирования радикалов — при низких темп-рах в основном осуществляются реакции диспропорционирования. При низких темп-рах радикалы находятся в основном состоянии и определение их спектроскопич. постоянных важно для выяснения скоростей выделения энергии в процессах горения. Изучение свойств замороженных радикалов позволяет также получить сведения об отдельных стадиях процесса взаимодействия энергии с веществом и о свойствах твердого тела при низких темп-рах. На основании исследования поведения радикалов при темп-рах ниже -100° и сопоставления полученных данных с результатами астрофизич. исследований высказан ряд предположений о реакциях с участием радикалов в космич. пространстве.

Низкотемпературная полимеризация. Реакции присоединения по двойной связи обусловлены небольшим перемещением атомов и поэтому весьма распространены в твердой фазе. Исследования последних 5—7 лет показали, что многие мономеры могут полимеризоваться с высокими скоростями в твердой фазе при низких темп-рах, а нек-рые соединения полимеризуются только в том случае, если их предварительно перевести в твердое состояние. Такие вещества, как формальдегид, ацетальдегид и другие мономеры, полимеризуются при низких темп-рах в момент их плавления. При изучении процессов полимеризации таких мономеров винилового ряда, как стирол, α -метилстирол, изопрен и т. д.,

под влиянием проникающих излучений или при совместной конденсации инициатора и мономера на охлажденную поверхность в режиме молекулярных пучков было также обнаружено наличие огромных скоростей полимеризации в момент плавления мономеров. Такие соединения, как акрилонитрил (т. пл. -83°), метилметакрилат (т. пл. -48°) и ряд других мономеров полимеризуются с громадными скоростями ниже их темп-ры плавления в момент фазовых переходов в твердой фазе.

Полимеризация при низких темп-рах не укладывается в обычные представления химич. кинетики и требует развития иных положений. Так, напр., для объяснения больших скоростей Н. Н. Семеновым была предложена гипотеза об энергетич. цепях. В жидкой фазе процесс полимеризации, как и всякая цепная реакция, развивается с участием свободных радикалов или ионов, являющихся материальными носителями цепи. При низких темп-рах в процессе присоединения к полимерному радикалу молекулы мономера энергия электронного или колебательного возбуждения не успевает рассеиваться и при наличии благоприятной для реакции ориентации молекул может вызвать быструю реакцию роста цепи. Если энергия E представляет собой электронное возбуждение, то в силу наличия идентичных электронных уровней в исходной частице и в продукте реакции, полимеризацию можно представить как движение экситона вдоль системы благоприятно ориентированных молекул. В этих условиях полимерная цепочка будет образовываться практически мгновенно, причем наиболее подходящие условия для реакции создаются в момент плавления или при ином фазовом переходе, когда подвижность молекул сочетается с их правильным расположением, т. е., когда в системе существуют достаточно лабильные заготовки.

В твердой фазе образование полимера связано с быстрым преодолением сил сцепления. Если этот процесс в силу к.-л. причин затруднен, то образующийся полимер термодинамически неустойчив, способен к обратному распаду и развитие полимеризации становится невозможным. Поэтому в твердой фазе при низких темп-рах наиболее легко полимеризуются те момеры, у к-рых расстояния между мономерными молекулами наиболее близко соответствуют расстоянию между мономерными группами в полимере (геометрич. соответствие). Установлено также, что кристаллич. решетка может влиять на направление химич. превращения. Так, напр., полимеризация ацетальдегида ниже его темп-ры плавления приводит к полимеру со структурой полиацетата



при темп-ре чуть выше плавления — к образованию поливинилового спирта



лич. решетка может направлять полимеризацию в сторону одного из возможных структурных изомеров.

Низкотемпературный синтез. При низких темп-рах процессы полимеризации, как правило, протекают под влиянием света, облучения и катализаторов. Наряду с этим при темп-рах, близких к -196° , могут протекать химич. процессы, к-рые не требуют предварительного иницирования, самопроизвольно. К подобного типа процессам относится взаимодействие жидкого водорода с фтором, окисление NO, взаимодействие O_2 с F_2 с образованием дифтористого кислорода и дифтористого озона. Соединение O_3F_2 существует лишь ниже -73° , это очень сильный окислитель. Дифтористый кислород при -183° быстро реагирует с метаном, твердым бромом и рядом других соединений.

При темп-рах, близких к -196° , самопроизвольно

могут протекать реакции галогенирования, гидрогалогенирования и нитрования двойных связей. Так, напр., если в режиме молекулярных пучков, обеспечивающем хорошее перемешивание, конденсировать смеси этилен — бром, пропилен — хлор, циклогексен — хлор, циклопентadiен — бромистый водород и т. д., то при плавлении одного из компонентов или в момент иного фазового перехода с высокой скоростью происходит реакция, приводящая с количественным выходом к образованию только одного продукта присоединения, обладающего хроматографич. чистотой.

При обычных темп-рах в реакциях присоединения галогенов по двойной связи, как правило, наблюдается, что скорость реакции растет с понижением темп-ры. Установлено, что нек-рые реакции присоединения галогенов по двойной связи, не идущие в темноте при комнатных темп-рах, вопреки обычным представлениям химич. кинетики и нашему повседневному опыту, могут протекать при низких темп-рах. В системах галоген — олефин между компонентами возможно наличие донорноакцепторного взаимодействия, приводящее при низких темп-рах к образованию нестойких промежуточных молекулярных соединений. Образование таких соединений, являющихся, по всей вероятности, первой стадией реакции, может за счет их сильной сольватации приводить к возникновению ионов или ион-радикалов, облегчающих последующее протекание реакции. При понижении темп-ры вероятность получения подобных соединений увеличивается, а следовательно, увеличивается и возможность осуществления реакции при низких темп-рах.

Систематич. изучение химич. реакций при низких темп-рах началось лишь в конце 50-х гг. и пока в основном идет накопление экспериментального материала. Ряд полученных к настоящему времени фактов и открытых явлений не укладывается в наши обычные представления о механизме химич. реакций. Эти исследования позволяют глубже понять механизм элементарного акта взаимодействия двух частиц и открывают путь к принципиально новым химич. синтезам.

Лит.: Семенов Н. Н., Химия и технология полимеров, 1960, № 7—8, 196; Образование и стабилизация свободных радикалов, пер. с англ., М., 1962; Каргин В. А., Кабанов В. А., Ж. Всес. хим. о-ва, 1964, 9, № 6, 602; Сергеев Г. В., Усп. химии, 1966, 35, вып. 4, 747. Г. В. Сергеев.

ХИМИЯ ПЛАЗМЫ. Плазма, т. е. ионизованный газ, используется как среда, в к-рой протекают высокотемп-рные химич. процессы. С точки зрения физики, плазма, используемая в Х. п., считается низкотемпературной (в сравнении с термоядерной); с точки же зрения химии и химич. технологии, она дает возможность достижения самых высоких темп-р, какие используются в этих областях науки и техники. В большинстве применений Х. п. специфика плазменного состояния вещества не особенно важна; плазма используется здесь как носитель высокой темп-ры для осуществления эндотермич. реакций или воздействия на жаростойкие материалы.

Специфич. процессы Х. п. — реакции газовых ионов, приводящие к образованию молекулярных ионов H_2^+ , N_2^+ , O_2^+ и т. д. (см. Ионы в газах). В плазме обнаружены в ионизованном виде многие молекулы, не существующие в нейтральном состоянии; таковы молекулярные ионы благородных газов: He_2^+ , $NeHe^+$, NeH^+ , ArH^+ , KrH^+ ; утяжеленные ионы: H_3^+ , CH_5^+ , $C_2H_7^+$ и др. Они играют важную роль в процессах диссоциативной рекомбинации, не требующих ни излучения, ни участия третьей частицы. Так, в безэлектродном разряде в гелии рекомбинация электро-

нов проходит в основном по реакции: $e^- + He_2^+ = 2He$. Аналогичные процессы играют важную роль в ионосфере (верхней атмосфере Земли). Технич. применения Х. п. основаны гл. обр. на высокой темп-ре плазменных струй. Специфич. роль газовых ионов в этих процессах не доказана.

Плазменные струи получают в электродных дуговых (рис. 1) или высокочастотных индукционных (рис. 2) плазматронах. В первом случае используется дуговой разряд, сжатый (стабилизированный) струей холодного газа или водяного пара, подаваемой по касательной к окружности камеры (тангенциально), во втором — безэлектродный разряд (частоты

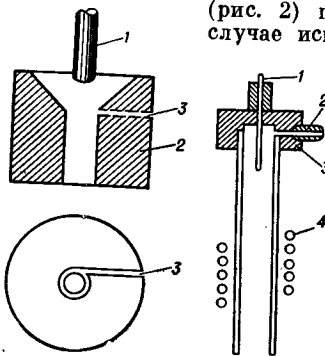
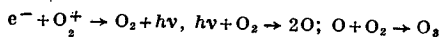


Рис. 1. Схема электродного дугового плазматрона: 1 — полый катод с внутренним вводом части газа; 2 — водоохлаждаемый анод; 3 — тангенциальный ввод газа.

~5 мегагерц), поджигаемый графитовым или вольфрамовым стержнем. Технические наиболее перспективные процессы Х. п. считаются прямое окисление атмосферного азота и получение ацетилена электрокрекингом метана и других углеводородов. Процессы Х. п. изучаются также с целью получения этилена и других олефинов, тетрафторэтилена, гидразина, дициана, синильной к-ты, трихлорсилана, гидросилана, перекиси водорода, формальдегида. Специальными разделами Х. п. являются плазменная металлургия — получение чистых металлов и неметаллов: ванадия, никеля, железа, молибдена, бора и др. действием водородной плазмы на их окислы или галогениды; получение аналогичным методом треххлористого титана и нитрида титана; обработка поверхностей металлов и полимеров струей кислородной плазмы для получения жаростойких окисных пленок (в случае алюминия) или очистки поверхности (в случае полимеров).

К Х. п. примыкают также процессы *фотохимии*, если они протекают под действием излучения плазмы. Сюда относится по существу и получение озона, где основным процессом является диссоциация молекул кислорода под действием жесткого УФ-излучения рекомбинации:



(hv — световой квант). Здесь фотохимич. процесс протекает в той же плазме, к-рая служит источником излучения.

Лит.: Вурзель Ф. Б., Полак Л. С., Химические процессы в плазме и плазменной струе. (Обзор литературы), в кн.: Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме, М., 1965, с. 238.

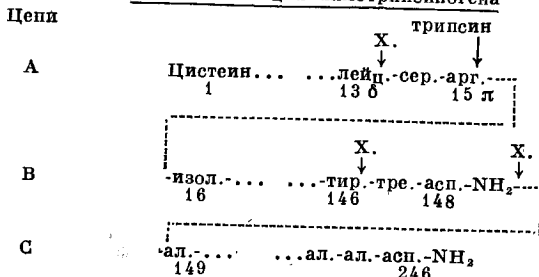
Д. А. Франк-Каменецкий.

ХИМОЗИН — см. Реннин.

ХИМОТРИПСИН — протеолитич. фермент, образующийся при активации трипсином предшественника Х. — химотрипсиногена, к-рый синтезируется в поджелудочной железе. Молекула химотрипсиногена представляет собой полипептидную цепь из 246 остатков аминокислот. Химотрипсиноген активируется в несколько стадий. При действии трипсина в химотрипсиногене разрывается связь аргинол. (см. схему) и образуется протеолитически активный л-Х. Дальнейшая активация протекает авто-

каталитически под действием образовавшегося Х. При этом вначале гидролизуются связь лейц.-сер., что приводит к образованию δ-Х.; дальнейшее расщепление связей тир.-тре. и асп.-NH₂-ал. приводит к α-Х., к-рый является конечным продуктом активации. Обычно препараты Х. представляют собой α-Х., молекула к-рого состоит из трех полипептидных цепей — А, В и С, соединенных между собой дисульфидными связями:

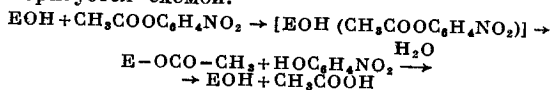
Схема активации химотрипсиногена



α-Х. получен в кристаллич. состоянии, его мол. вес ок. 23 000, изоэлектрич. точка 8,1. Х. легко растворим в воде и изотонич. р-ре NaCl, в сухом виде стоек; водные р-ры Х. быстро инактивируются, особенно при высокой темп-ре.

Х. катализирует гидролиз пептидных связей (оптимум действия при pH 8); особенно легко гидролизуются связи, образованные карбоксильными группами ароматич. аминокислот. Х. проявляет также эстеразную активность, расщепляя нек-рые сложные эфиры. В качестве специфич. субстратов для определения Х. применяют этиловый эфир N-ацетил-L-тирозина и n-нитрофенилацетат.

Одна из гидроксильных групп Х., принадлежащая остатку серина-195, наделена особыми свойствами и непосредственно участвует в катализе. Блокирование этой группы диизопропилфторфосфатом вызывает необратимую инактивацию Х. Последовательность превращений, к-рым подвергаются субстраты при гидролизе Х., на примере n-нитрофенилацетата характеризуется схемой:

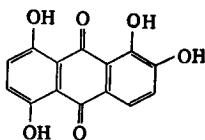


где EON — химотрипсин.

Помимо гидроксильной группы серина, в активный центр Х. входит имидазольная группа гистидина. Препараты Х. применяются в основном для лечения заболеваний, связанных с нарушением функций поджелудочной железы, при воспалительных заболеваниях верхних дыхательных путей, гайморите и др. Лит.: Ферменты, под ред. А. Е. Браунштейна, М., 1964; Hartley B. S. [a. o.], Nature, 1965, 207, № 5002, 1157. В. М. Степанов.

ХИНАЛИЗАРИН (1,2,5,8-тетраоксинантрахинон)

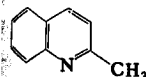
C₁₄H₈O₆, мол. в. 272,22 — темно-красные иглы с зеленоватым металлич. блеском; плавится выше 275°; сублимируется; нерастворим в воде, мало растворим в обычных органич. растворителях (на практике применяют 0,1%-ный спиртовой р-р Х.). Х. растворяется в щелочах с красно-фиолетовой окраской, к-рая при подкислении желтеет; при растворении в конц. H₂SO₄ образуется интенсивная сине-фиолетовая окраска. При добавлении Х. в р-р едкого натра, содержащего бериллий, появляется голубая окраска, в отличие от красно-фиолетовой окрашивания в отсутствие бериллия. Х. реагирует в слабых р-рах со многими



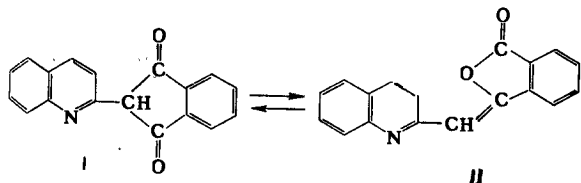
металлами с образованием окрашенных соединений. Нек-рые соединения X. с металлами экстрагируются этилацетатом или изоамиловым спиртом. В конц. H_2SO_4 борная к-та дает голубое окрашивание с X. вследствие образования промежуточного комплексного борксантрахинонового соединения. Гидроксид магния адсорбирует X., давая голубой лак. X. используют для обнаружения и фотометрич. определения В, Ве, Mg, Ga, In, Sc, Zr, H_2SO_4 и др. X. применяют также в микроскопии для окраски препаратов.

Лит.: Сеядел Е. Б., Колориметрические методы определения следов металлов, пер. с англ., М., 1964, с. 174.

ХИНАЛЬДИН (2-метилхинолин) $C_{11}H_9N$, мол. в. 143,18 — бесцветная маслянистая жидкость с запахом хинолина; т. пл. -1° , т. кип. $247,60^\circ$, $118^\circ/10$ мм; d_4^{20} 1,0585; n_D^{20} 1,61257; константа диссоциации $K = 7,4 \cdot 10^{-9}$ (25°); растворимость в 100 г воды



0,3—0,4 г, растворим в спирте и эфире и др. С к-тами X. образует соли; пикрат, т. пл. 194° (191°), с алкилгалогенидами — четвертичные соли. Двухкислород селена окисляется в хинолин-2-альдегид, хромовой к-той — в хинальдиновую (α -хинолинкарбоновую) к-ту, перманганатом — в антралиновую к-ту; водород метильной группы замещается на K, Na, Mg, Li; металлч. производные легко алкилируются и вступают в конденсации типа Клайзена. X. конденсируется под действием уксусного ангидрида с формальдегидом, бензальдегидом, вступает в Манниха реакцию; с фталевым ангидридом образует краситель хинолиновый желтый (хинофталон), из-



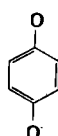
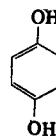
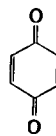
вестный в таутомерных формах (I) и (II); с бензотрихлоридом и изохинолином дает хинолиновый красильный (III). X. содержится в хинолиновой фракции кам.-уг. смолы (до 25%); синтетически его получают по Дебнера — Миллера реакции (из анилина и ацетальдегида) и др. способами. X. применяют для получения красителей типа хинофталона и хинолиновых красителей.

Лит.: Kirk, v. 11, N. Y., 1953, p. 391, 393, 403; Chemistry of Carbon Compounds, ed. E. N. Rodd, v. 4, pt. A, Amst.—[a. o.], 1956, p. 603.

ХИНАЛЬДИНОВАЯ КИСЛОТА (хинолин-2-карбоновая кислота) $C_{10}H_7O_2N$, мол. в. 173,17 — белые или желтоватые кристаллы, т. пл. $156-158^\circ$ (безв.); кристаллизуется с 2 мол. H_2O , к-рую теряет при 100° ; мало растворима в холодной воде, растворима в горячей воде, спирте, бензоле и щелочных р-рах. Константа диссоциации $K = 1,2 \cdot 10^{-5}$ (25°). При взаимодействии X. к. с р-ром $FeSO_4$ возникает красно-желтая окраска. Получают X. к. взаимодействием хинальдина с р-ром брома в ледяной уксусной к-те с последующим гидролизом продукта реакции в присутствии серной к-ты. Применяют X. к. для обнаружения и гравиметрич. определения Cd, Cu, Zn, U и др., для фотометрич. определения железа.

Лит.: Welcher F. J., Organic analytical reagents, v. 2, L.—[a. o.], 1948.

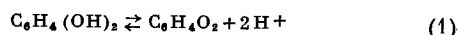
ХИНГИДРОН $C_{12}H_{10}O_4$, мол. в. 218,20 — молекулярный комплекс *p*-бензохинона (I) и гидрохинона (II); темно-зеленые призм с металлич. блеском, т. пл. 171° , возгоняется с частичным разложением, теплота сгорания $1334,55$ ккал/моль ($v = \text{const}$); растворимость в 100 г растворителя при 20° : в H_2O 0,35 г, в CH_3OH 4,13 г, в C_2H_5OH 3,32 г; р-ры в спирте и эфире окрашены в желтый цвет; в кипящей воде X. полностью диссоциирован на I и II.



X. — промежуточный продукт восстановления I или окисления II. Он представляет собой полимер из чередующихся молекул I и II, расположенных параллельно друг другу на расстоянии 3,4—3,2 Å. Исследование термич. распада дейтерированного X. показало, что обмен атомами водорода между I и II отсутствует. В щелочном р-ре X. превращается в парамагнитный нон-радикал семихинона (III), находящийся в равновесии с I и ионом II. В кислом р-ре нон семихинона неустойчив и превращается в диамагнитный X. Молекулярные комплексы других хинонов с соответствующими диоксисоединениями также называют хингидронами.

Лит.: Chemistry of carbon compounds, ed. E. N. Rodd, v. 3, pt. B, Amst.—[a. o.], 1956, p. 709.

ХИНГИДРОННЫЙ ЭЛЕКТРОД — электрод, представляющий собой гладкую платиновую пластинку или проволоку, погруженную в исследуемый р-р, в к-рый вводится порошкообразный хингидрон — эквимольное соединение хинона $C_6H_4O_2$ и гидрохинона $C_6H_4(OH)_2$. В воде хингидрон диссоциирует на хинон и гидрохинон, между ними устанавливается равновесие, зависящее от концентрации водородных ионов в р-ре:



Потенциал системы хинон-гидрохинон выражается уравнением:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C_6H_4O_2][H^+]^2}{[C_6H_4(OH)_2]} \quad (2)$$

Так как концентрации образовавшихся хинона и гидрохинона равны, то ур-ние (2) упрощается:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln [H^+]^2 = \varphi_0 - 0,059 \text{ pH} \quad (3)$$

Вследствие того, что потенциал X. э. является функцией концентрации водородных ионов, его часто применяют для определения pH р-ров. Для измерения pH исследуемого р-ра в него вносят немного порошка хингидрона, погружают платиновый электрод и измеряют эдс цепи, составленной из этого электрода и какого-либо электрода сравнения (чаще всего насыщенного каломельного). Тогда

$$E = \varphi - \varphi_{\text{эл.сравн.}}$$

или, подставляя значение φ из ур-ния (3),

$$E = \varphi_0 - 0,059 \text{ pH} - \varphi_{\text{эл.сравн.}} \quad (4)$$

откуда

$$\text{pH} = \frac{\varphi_0 - \varphi_{\text{эл.сравн.}} - E}{0,059}$$

Нормальный потенциал φ_0 X. э. равен $+0,669$ в при 25° и зависит от темп-ры:

$$\varphi_0 = 0,699 - 0,00074 (t^\circ - 25)$$

X. э. нельзя применять для р-ров, содержащих различные окислители, а также для р-ров, pH к-рых выше 8, т. к. в щелочной среде ускоряется окисление хинона кислородом воздуха. При pH выше 9,5 начинается взаимодействие гидрохинона (слабая к-та) со щелочью. В обоих случаях сдвигается равновесие между хиноном и гидрохиноном и, следовательно,

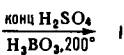
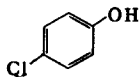
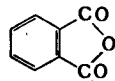
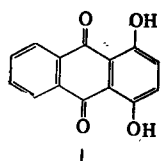
искажается измеряемая величина pH. Признаком взаимодействия хингидрона с р-ром является непостоянство измеряемой эдс. Обычно потенциал X. э. устанавливается очень быстро, менее чем за минуту.

Точность измерения pH зависит также от наличия солей в исследуемом р-ре: при концентрации солей порядка 2M возникает заметная «солевая ошибка», края может достигнуть 0,1 е. Ошибки могут возникнуть также в присутствии коллоидов и взвесей, а также нек-рых белковых веществ («белковая ошибка»). При измерении pH в буферных р-рах ошибка не превышает 0,01—0,02 pH.

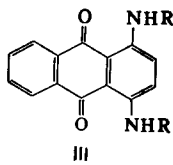
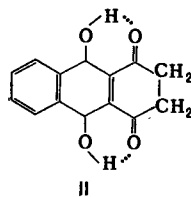
X. э. прост в обращении и удобен для определения pH даже в очень малых объемах исследуемого р-ра, что важно для биологич. исследований. X. э. не требует особого конструктивного оформления, за исключением нек-рых специальных случаев.

Лит.: В и н о г р а д о в а Е. Н., Методы определения концентрации водородных ионов, 2 изд., М., 1956; М и с л о в и ц е р Э., Определение концентрации водородных ионов в жидкостях, пер. с нем., М., 1932. О. А. Сонгина.

ХИНИЗАРИН (1,4-диоксиантрахинон) $C_{14}H_8O_4$ (I), мол. в. 240,20 — красные иглы; т. пл. 200—202°, сублимируется; растворим в спирте, эфире; диацетат X., т. пл. 200°, диметилловый эфир X., т. пл. 143°; раствор X. в конц. H_2SO_4 фиолетовый с зелено-желтой флуоресценцией; раствор в щелочах сине-фиолетовый. В промышленности X. получают из фталевого ангидрида и *n*-хлорфенола:



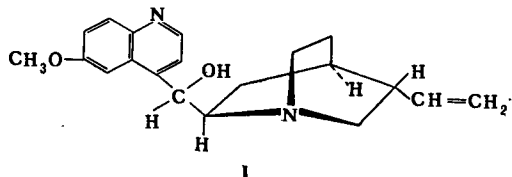
При действии на X. гидросульфита Na в щелочной среде образуется лейкохинизарин, желтые иглы из спирта, т. пл. 153—154°; строение его можно представить как 1, 4, 9, 10-тетраоксидантрацен или (по



(III), интенсивно окрашенных в цвета от красного до зеленого и применяемых как красители или полупродукты их синтеза.

Лит.: К о г а н И. М., Химия красителей, 3 изд., М., 1956, с. 520—22; В о р о ж ц о в Н. Н., Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, 4 изд., М., 1955, с. 369, 474—75. С. Н. Буренко.

ХИНИН $C_{20}H_{24}N_2O_2$, мол. в. 324,42 — важнейший из хинных алкалоидов (I). Выделен из коры хинного



дерева (Cinchona) и ремиджии (Remijia) сем. мареновых (Rubiaceae), произрастающих на Яве, в Южной Америке и в других местах тропиков. X. — аморфный порошок очень горького вкуса с т. пл. 177°, $[\alpha]_D = -158^\circ$ (спирт); он плохо растворим в воде (1:1560), хорошо растворим в спирте (1:0,8), хлороформе (1:1,1) и эфире (1:1,9). В сернокислом рас-

воре X. обладает сильной ярко-голубой флуоресценцией. X. образует гидрат ($3H_2O$) с т. пл. 57° (из воды). X. — двухкислотное основание; важнейшие его соли нейтральный сульфат (октагидрат), т. пл. 205° (с разл.), $[\alpha]_D = -247,1^\circ$ (в 0,1 н. H_2SO_4), растворимость в воде 1:720; кислый сульфат (септагидрат), т. пл. 140° (с разл.), $[\alpha]_D = -216,1^\circ$ (вода), растворимость в воде 1:8,5; монохлоргидрат (дигидрат), т. пл. 158—160°, $[\alpha]_D = -155,8^\circ$ (вода), растворимость в воде 1:18; моносалицилат (септагидрат), т. пл. 187° (с разл.), растворимость в воде 1:77. X. образует производные: иодметилат, т. пл. 233—236°; О-ацетат, т. пл. 116°; О-бензоат, т. пл. 138°; О-этилкарбонат, эй х и н и н, т. пл. 95° (не обладает горьким вкусом). В растении X. связан с органич. кислотами. Правовращающий диастереомер X. — х и н и д и н, кристаллы с т. пл. 173°, $[\alpha]_D = +255^\circ$ (спирт) — побочный алкалоид хинной корки, обычно содержится в неочищенном X. Известны другие стереоизомеры X.: 9-эпихинин и О-эпихинидин.

Молекула X. содержит хинолиновую и хинуклидиновую циклич. системы. Последняя значительно более лабильна и при окислении X. переходит в шперидиновый цикл. Важнейшие продукты окисления X.: хининовая (6-метоксихинолинкарбоновая-4) кислота и мерохинен (3-винилпиперидил-4-уксусная кислота). Строение X. подтверждено его полным синтезом через гомомерохинен и хининовую к-ту.

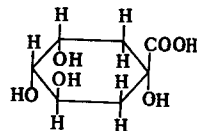
Выделение хинина из хинной корки производят экстракцией органич. растворителями из щелочного р-ра. Сумму оснований переводят в сульфаты и мало растворимый сульфат X. выделяют дробной кристаллизацией. Применяют также ионообменную хроматографию. Общее содержание алкалоидов в хинной корке составляет 2—15% на сухой вес (в основном — X.). Всего их выделено св. 20; важнейшие из них — X., цинхонин, купреин, хинамин, цинхонамин и т. д. Для X. характерна «таелейохинная» реакция — глубокое зеленое окрашивание с избытком бромной или хлорной воды и аммиака (чувствительность до 1:20000).

Физиологич. действие X. очень разнообразно. Он угнетает центральную нервную систему, возбуждает мускулатуру матки и снижает темп-ру тела. Характерной особенностью X. является его способность угнетать жизнедеятельность шизонтов, эритроцитарной формы малярийных плазмодиев. На гаметоцитов X. не действует. Для лечения малярии в медицине применяют моно- и дихлоргидраты, а также сульфат X. Вместо X. с успехом применяют многочисленные синтетич. противомалярийные препараты: акригин, бигумаль, плазмодид, плазмозин и др. В отличие от X., последние действуют на гаметоциты. Сульфат хинидина применяют для угнетения сердечной мышцы при пароксизмальной тахикардии и мерцательной аритмии.

Лит. см. при ст. Хелидонин, а также: Преображенский Н. А., Генкин Э. И., Химия органических лекарственных веществ, [ч. 1], М.—Л., 1953; Машковский И. М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960. А. Е. Васильев.

ХИННАЯ КИСЛОТА (1,3,4,5-тетраоксидиклогексанкарбоновая кислота) $C_7H_{12}O_8$, мол. в. 192,17. Известны L- и D-хинные кислоты:

L-X. к. — природный продукт, впервые получена Гофманом (1790) из коры хинного дерева, широко распространена в высших растениях (молодых побегах ели, легкой хвое сосны и др.), бесцветные кристаллы, т. пл. 183—184°, $[\alpha]_D = -44,1^\circ$ (в воде); растворима в воде, этаноле, горячей уксусной к-те, плохо растворима в ацетоне, этилацетате, эфире, нерастворима



в петролейном эфире, бензоле и хлороформе. L-X. к. образует тетраацетильное производное, т. пл. 132—136°, при нагревании (220—240°) переходит в оптически неактивный хинолактон, т. пл. 170—171°. При сухой перегонке X. к. образуются бензол, фенол, гидрохинон, салициловый альдегид и бензойная к-та. При сплавлении X. к. с КОН образуется протокатеволая к-та.

D-X. к. — призматич. кристаллы, т. пл. 164°, $[\alpha]_D^{20} = +44^\circ$ (в воде), получается при действии нек-рых микроорганизмов на рацемич. (D, L-) форму X. к.

Для выделения X. к. из растений используют анионообменные смолы. В экстрактах X. к. может быть обнаружена при помощи хроматографии на бумаге (растворитель: *n*-бутанол + 85%-ная HCOOH + H₂O; 95 : 10 : 20) с последующим проявлением реактивами: 1) NaJO₄ + KMnO₄ (желтая окраска через 1—10 мин.); 2) NaJO₄ + бензидин (серовато-голубая окраска через 5 мин.).

X. к. является промежуточным продуктом в биосинтезе ароматич. соединений (флавоноиды, фенолкарбоновые к-ты и др.) у высших растений и нек-рых микроорганизмов. Дегидрогеназа X. к. катализирует превращение X. к. в 5-дегидрохиновую к-ту. Высшие растения способны преобразовывать X. к. в *шикимовую кислоту*. При введении в организм человека X. к. превращается в бензойную к-ту. Помимо свободной X. к., в растениях часто встречаются депсиды X. к. и коричных кислот (напр., *n*-кумарилхиновая и хлорогеновая к-ты).

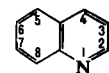
Лит.: Запрометов М. Н., Биохимия катехинов, М., 1964; Weinstein L. H., Porter C. A., Laurencot H. J., Contrib. Boyce Thompson, Inst., 1961, 21, № 4, 201. М. Н. Запрометов.

ХИНОЗОЛ (сульфат 8-оксихинолина), мол. вес 194,20, C₉H₇ON · 1/2 H₂SO₄ — мелкокристаллич. порошок лимонно-желтого цвета, т. пл. 175—178°; легко растворим в воде, мало растворим в спирте. Количественно X. определяют алкалиметрич. титрованием

но фенолфталеину. Получают X. из *o*-аминофенола и глицерина *Скраупа реакцией*. X. обладает антисептич. свойствами и сперматоцидным действием и входит в состав противозачаточных средств. Основание X. образует со многими катионами металлов малорастворимые в воде комплексы и широко применяется в аналитич. химии (см. 8-Оксихинолин).

Лит.: Магидсон О. Ю., Рубцов М. В., Химико-фармацевтическая промышленность, 1935, № 1, см. также лит. при ст. 8-Оксихинолин и Ятрен. Р. Г. Глушкое.

ХИНОЛИН (бензопиридин) C₉H₇N, мол. в. 129,15 — бесцветная, чаще слабо-желтая маслянистая жидкость с характерным запахом, темнеющая от действия света и воздуха. Т. кип.



237,10°; 108,8°/10 мм., т. пл. —15,6°; d_4^{15} 1,0935; n_D^{20} 1,6268; константа диссоциации

$K = 3,2 \cdot 10^{-10}$; давление пара 2,55 мм (75,3°), 10,65 мм (104,3°); теплота плавления 19,98 кал/г. X. гигроскопичен; 1 г X. растворяется в 153 г воды (20°); растворим очень хорошо в спирте, бензоле, эфире; перегоняется с водяным паром.

С кислотами дает хорошо кристаллизующиеся соли; сульфат — т. пл. 164°, пикрат — т. пл. 203°; с алкилгалогенидами, диметилсульфатом и ароматич. сульфоксидами образует четвертичные хинолиниевые соли. При действии на X. восстановителей образуется 1,2, 3, 4-тетрагидрохинолин, к-рый получается и при неполном катализе гидрирования. Дальнейшее гидрирование приводит к декагидрохинолину; окисление щелочным перманганатом или двуокисью селена в кипящей H₂SO₄ дает 2,3-пиридинокрбоную к-ту (х и

но л и н о в у ю к-ту); при окислении HClO образует карбостирил (2-хинолол), с перкислотами — N-окись хинолина. X. способен к многим реакциям, характерным для соединений рядов бензола и пиридина: при нитровании без нагревания в конц. H₂SO₄ образуется смесь 5- и 8-нитрохинолинов; нитрование горячей азотной к-той приводит к 5,7- или 6,8-динитрохинолинам, нитрование двуокисью азота дает 7-нитрохинолин; сульфирование конц. H₂SO₄ при 230° идет в положение 5, при 300° гл. обр. в положение 6; дымящая серная к-та сульфирует преимущ. в положение 5 и 8; хлор и бром при 160° вступают в положение 3; амидом калия или натрия аминироваться в положения 2 и 4; при кипячении с твердым КОН образует карбостирил. X. содержится в каменноугольной смоле. Синтезируют его по *Скраупа реакции*.

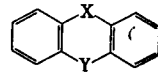
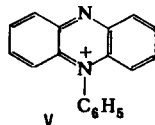
X. используют как растворитель (для серы, фосфора, трехокси мышьяка); многие ароматич. к-ты декарбоксилируются в X. в присутствии медной бронзы; при нагревании в X. алкилгалогениды теряют галогеноводород, образуя олефины. Производные X. широко используют как медицинские препараты (напр., плазмоцид, плазмохин, совкаин, атофан и т. д.). X. применяют в произ-ве цианиновых красителей; многие алкалоиды являются производными X. (алкалоиды хинной корки, фagara, диктaмнин и др.).

Лит.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда пер. с англ., т. 4 М., 1955; Chemistry of carbon compounds, ed. E. H. Rodd, v. 4, pt. A, Amst. — [a.o.], 1956, p. 602; Kirk, v. 2, N. Y., 1948, p. 389. Л. С. Поваров.

ХИНОНИМИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ — группа красящих веществ производных *n*-хинонимина (I) или *n*-хинондиимина (II), применяемых для крашения тканей, меха, микробиологич. препаратов, в цветной фотографии и др.

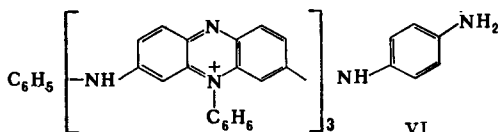


К простейшим X. к. относятся индaмины (X = *n*-Alk₂NC₆H₄, R = Alk), индaнилины (X = O, R = *n*-Alk₂NC₆H₄) и индофенолы (X = O, R = *n*-C₆H₄OH). X. к. этих типов получают совместным окислением *n*-фенилендиамина с первичными ароматическими аминами или фенолами, или конденсацией *n*-нитрозофенола с фенолами. К более сложным, но чаще применяемым X. к. относятся производные фен-оксазина (III), фен-тиазина (IV) и фен-азина (V), напр.:



III. Y = O } X = NH
IV. Y = S }

метиленовый синий, сафранин, пинакриптол зеленый (см. Десенсибилизация), нигрозины и др. Производные III получают конденсацией *n*-нитрозодиакиланилинов с замещенными фенолами, IV — окислением замещенных *n*-фенилендиаминов и сероводорода, а V — окислением смеси замещенного *n*-фенилендиаминa с первичным



ароматич. амином. Сложным X. к. является анилиновый черный, вероятное строение к-рого изображается ф-лой (VI).

Лит.: Коган И. М., Химия красителей, 3 изд., М., 1956, с. 319; Венкатараман К., Химия синтетических красителей, пер. с англ., т. 2, Л., 1957, с. 871.

Н. С. Вульфсон.

***n*-ХИНОНОКСИМ** (моноксим *n*-хинона) — таутомер *n*-нитрозофенола. Соединения хиноноксимной

структуры окрашены в желтый, а нитрозофенольной — в зеленый цвет. Их применяют как красители для печати и в аналитич. химии, обычно под названием *нитрозокрасителей*.

О. Ф. Гинзбург.

ХИНОНЫ — циклические дикетоны, в к-рых СО-группы входят в систему сопряженных двойных связей. Х. — окрашенные кристаллы; *n*-Х. (I) обычно обладают более резким запахом и большей летучестью, чем *o*-Х. (II). Темп-ры плавления простейших приведены в табл. 1.

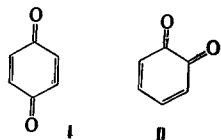
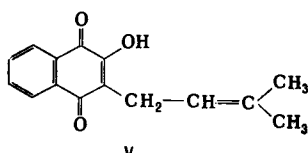
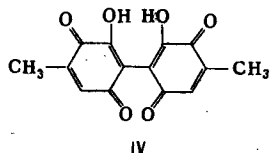
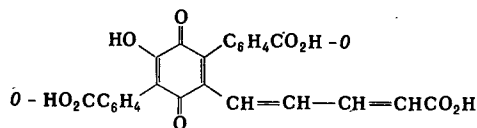


Таблица 1

Хинон	Т. пл., °С	Хинон	Т. пл., °С
<i>o</i> -Бензохинон . . .	60—70*	1,2-Нафтохинон . . .	145—147*
<i>n</i> -Бензохинон . . .	116	2,6-Нафтохинон . . .	130—135*
Тетрахлор- <i>n</i> -бензохинон (хлоранил) . . .	290	5-Окси-1,4-нафтохинон (юглоксин) . . .	154—155
Дифенохинон . . .	165	Антрахинон . . .	286
1,4-Нафтохинон . . .	125	Фенантренхинон . . .	207

* С разложением.

Производными хинонов являются различные природные пигменты, напр.: мускафарин (III) — красное красящее вещество мухомора, феницин



(IV) — пигмент *Penicillium phoeniceum*, лапахол (V) — красящее начало многих тропич. деревьев.

Особенности свойств Х. определяются их хиноидной структурой. С литий- и магниорганическими соединениями они образуют третичные спирты — кетоны. Ненасыщенность Х. проявляется в их склонности к присоединению, они, напр., активно вступают в *биеновый синтез*. Х. образуют молекулярные комплексы с фенолами (см. *Хингидрон*), аминами и ароматич. углеводородами. При действии различных восстановителей Х. легко восстанавливаются в двухатомные фенолы. Восстановление полностью термодинамически обратимо. В табл. 2 приведены окислительно-восстановительные потенциалы нек-рых систем хинон — гидрохинон, из них видно, что электродонорные заместители снижают, а электроакцепторные повышают E° .

Таблица 2

Хинон	E° , в	Хинон	E° , в
<i>n</i> -Бензохинон . . .	0,712	Дифенохинон . . .	0,954
Тетраметил- <i>n</i> -бензохинон . . .	0,466	Хлорбензохинон . . .	0,736
1,4-Нафтохинон . . .	0,484	2,5-Дихлорбензохинон . . .	0,736
1,2-Нафтохинон . . .	0,580	Тетрахлорбензохинон . . .	0,703
Антрахинон . . .	0,156	Оксибензохинон . . .	0,599

При восстановлении в щелочной среде первой стадией является образование ион-радикалов семи-

хинонов (см. *Радикалы свободные*). Х. производные полициклич. углеводородов играют важную роль в синтезе различных красителей (см. *Антрахиноновые красители*).

К. А. Вилевич.

ХИНОЦИД — см. *Противомаларийные препараты*.

ХИТИН — полисахарид, состоящий из остатков 2-ацетида-2-дезоксид- β -D-глюкозы (N-ацетилглюкозамина), связанных β -(1→4)-гликозидными связями. Х. — твердый продукт, нерастворим в воде, разб. к-тах, конц. щелочах, спирте и др. органич. растворителях; трудно растворим в жидком аммиаке; растворим в безводной муравьиной к-те; при действии конц. HCl и H_2SO_4 Х. разрушается. При взаимодействии Х. с конц. щелочами при высокой темп-ре происходит его деацетилирование с превращением в хитозан, к-рый окрашивается смесью J_2 ·KJ сначала в коричневый цвет, а при подкислении H_2SO_4 в красно-фиолетовый. Хитозан с неконц. H_2SO_4 образует кристаллы, дающие четную реакцию с фуксином и пикриновой к-той. Эти реакции м. б. использованы для качественного определения Х. Количественно хитин м. б. определен по количеству глюкозамина, образовавшегося при кислотном гидролизе Х. и по количеству N-ацетилглюкозамина, отщепляющегося при действии фермента хитиназы.

Х. — наиболее распространенный аминополисахарид, основной компонент наружного скелета ракообразных, насекомых и оболочек нек-рых грибов. В природе Х. находится в виде комплексов с белком. Х. получают обработкой исходного материала HCl с последующей многократной экстракцией р-ром NaOH при 100°. Сульфаты Х. обладают гепариноподобным действием и могут быть использованы как синтетич. антикоагулянты. Х. в смеси с целлюлозой применяют для произ-ва пленок, волокон и др.

Лит.: Brimacombe J. S., Webber J. M., Mucopolysaccharides, Amst. — [a. o.], 1964 (Biochimica et biophysica acta, B. B. A. Library, v. 6, p. 19); Тга с е у М. V., Biochem. J., 1955, 61, № 4, 579. И. В. Цветкова.

ХЛОПИНА ЗАКОН — закон изоморфного соосаждения радиоактивного элемента. Х. з. утверждает, что при достижении истинного термодинамич. равновесия между кристаллич. твердой фазой и р-ром присутствующий в р-ре изоморфный или изодиморфный компонент распределяется между твердой фазой и р-ром так же, как растворенное вещество распределяется между двумя несмешивающимися жидкостями. При этом отношении концентраций в сосуществующих фазах

$$K_N = \frac{C^T}{C^ж} \quad (1)$$

где C^T и $C^ж$ — концентрации микрокомпонента в твердой и жидкой фазах, K_N — константа распределения (оказывается величиной постоянной, не зависящей от относительного количества фаз). Ур-ние (1) является частным случаем общего закона распределения компонента i между любыми фазами (1) и (2), находящимися в термодинамич. равновесии:

$$\frac{a_i^{(1)}}{a_i^{(2)}} = K \quad (2)$$

где a_i — термодинамич. активность. При очень малых концентрациях активность может быть заменена на концентрацию, и тогда ур-ние (2) превратится в ур-ние (1). В работах В. Г. Хлопина концентрация микрокомпонентов была величиной $\sim 10^{-3}$ — 10^{-10} М. При таких концентрациях в процессе кристаллизации сохранялось постоянство состава фаз.

Для изучения распределения компонентов между фазами оказалось более удобным пользоваться не константой распределения K_N , а величиной коэфф.

кристаллизации D :

$$D = \frac{x}{y} : \frac{1-x}{1-y} \quad (3)$$

(x и y — доля микро- и макрокомпонентов, перешедшая в твердую фазу), причем D и K_N связаны постоянным множителем. Распределение компонента между твердой и жидкой фазами в соответствии с Х. з. возможно, если выполняются след. условия: 1) между раствором и осадком существует истинное термодинамич. равновесие; 2) в процессе кристаллизации не происходит изменения состава фаз; 3) молекулярное состояние распределяющегося вещества одинаково в обеих фазах; 4) осадок представляет собой смешанные кристаллы изоморфных или изодиморфных солей.

Распределение вещества по Х. з. является т. обр. равновесным распределением, в отличие от неравновесного, подчиняющегося логарифмич. закону, Дернера — Госкинса распределения. Примером 1-го — равновесного распределения — может быть процесс кристаллизации из пересыщенного р-ра при энергичном перемешивании; примером 2-го — неравновесного — кристаллизация осадка при медленном испарении из насыщенного р-ра.

Х. з. выведен В. Г. Хлопиным в 20-х гг. по результатам экспериментальных работ, в к-рых впервые доказана возможность достижения термодинамич. равновесия между р-ром и твердой фазой. Механизм достижения равновесия заключался в многократной перекристаллизации твердой фазы, приводящей к выравниванию концентрации микрокомпонента в кристаллах. В качестве критерия достижения системой равновесия служило постоянство величин D или K_N при различных способах достижения равновесия. Х. з. может быть применен при очистке веществ дробной кристаллизацией, при концентрировании радиоактивных изотопов, для изучения равновесий твердая фаза — раствор и твердая фаза — расплав, при установлении формул новых химич. соединений. В последнем случае исходят из того, что если данная система подчиняется Х. з. и соблюдены первые три из перечисленных условий, то должно выполняться и 4-е условие, т. е. микрокомпонент должен образовывать соединения изоморфные или изодиморфные с макрокомпонентом.

Лит.: Хлопин В. Г., Избранные труды, т. 1, М., — Л., 1957; Никитин Б. А., Избранные труды, М., — Л., 1956; Радиохимия и химия ядерных процессов, под ред. А. Н. Мунина [и др.], Л., 1960. Ю. Г. Власов.

ХЛОР (Chlorum) Cl — химич. элемент VII гр. периодич. системы Менделеева, относится к галогенам; п. н. 17, ат. в. 35,453. В свободном состоянии при нормальных условиях двухатомный газ Cl_2 .

Х. был впервые получен К. Шееле в 1774 при взаимодействии пиролюзита с соляной к-той. К. Бертолле и А. Лавуазье предложили считать вновь открытый желто-зеленый газ окислом неизвестного элемента — мурия. После тщательных попыток выделить из Х. кислород Г. Дэви пришел к выводу об элементарной природе Х. Название «Х» происходит от греч. $\chi\lambda\omega\rho\sigma$ — желто-зеленый.

Содержание Х. в земной коре $4,5 \cdot 10^{-2}$ вес. %. Вследствие своей чрезвычайной реакционной способности Х. в свободном состоянии встречается только в вулканических газах. В связанном виде находится в горных породах, в морской, речной и озерной водах, в растительных и животных организмах. Связанный Х. является основной составной частью многих минералов, к-рые состоят или в к-рых содержатся хлориды металлов; таковы, напр., галит $NaCl$, сильвин KCl , сильвинит $KCl \cdot NaCl$, карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, каинит $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, бишофит $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и др. В особенности в больших залежах встречаются каменная соль, или галит (см. Натрий), и калийные соли (см. Калий). В СССР крупные залежи каменной соли

имеются в Донецком бассейне (в районе гг. Славянска и Артемовска), близ г. Соль-Илецка (к югу от г. Оренбурга) и в Соликамске; за рубежом наиболее известны месторождения близ Кракова в Польше, Стасфуртские в ГДР, Пенджаб в Сев. Индии, в США и др. Крупнейшие залежи калийных солей в СССР — Соликамские, где преобладают хлористые соли; за рубежом богатые месторождения известны в ГДР (Стасфуртские), а также во Франции, Испании и др. странах. В морской воде связанный Х. является главной составной частью растворенных в ней веществ. При общем содержании сухого вещества в морской и океанской водах $\sim 3,43\%$, связанного Х. в ней $\sim 1,9\%$. Во многих закрытых морях и озерах содержание хлоридов значительно выше указанных цифр (напр., Мертвое море, озеро Баскунчак, Эльтон, Павлодарские и др.). В речной воде содержание связанного Х. сильно колеблется от 2 до 600 мг/л. В пром-сти Х. получают в больших количествах при электролизе хлоридов щелочных металлов.

Изотопы, атом. молекула. Х. представляет собой смесь стабильных изотопов Cl^{35} (75,53%) и Cl^{37} (24,47%). Из искусственно радиоактивных изотопов важнейшие Cl^{34} ($T_{1/2} = 32,4$ мин.), Cl^{36} ($T_{1/2} = 3,08 \cdot 10^5$ лет) и Cl^{38} ($T_{1/2} = 37,29$ мин.), используемые для изучения химич. и биохимич. процессов. Атом Х. в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $3s^2 3p^5$. Энергии ионизации (эв): $Cl^0 \rightarrow Cl^+ \rightarrow Cl^{2+} \rightarrow Cl^{3+} \rightarrow Cl^{4+} \rightarrow Cl^{5+} \rightarrow Cl^{6+} \rightarrow Cl^{7+}$ соответственно составляют 13,07; 23,80; 39,9; 53,3; 67,8; 96,6; 114,2. Сродство к электрону $Cl^0 \rightarrow Cl^-$ 3,82 эв. Электроотрицательность Х. (по Полингу) 3,0, т. е. меньше, чем у кислорода. В соединениях Х. проявляет валентность $-1, +1, +3, +4, +5$ и $+7$. Атомный радиус (кристаллич.) 1,07 Å; ионные радиусы: Cl^- 1,81 Å, Cl^{7+} 0,26 Å. Молекула Х. двухатомна (под влиянием электрич. разряда при пониженном давлении можно получить Х. в атомарном состоянии; однако, т. к. Х. уже в обычном состоянии очень активное вещество, реакции атомарного Cl мало чем отличаются от реакций Cl_2). Межъядерное расстояние в молекуле газа 1,998 Å. Энергия диссоциации ($Cl_2 \rightarrow 2Cl$) 57,2 ккал/моль (при 0° К). Степень термич. диссоциации %: 0,035 (1000° К), 37 (2000° К).

Физические и химические свойства. При обычных условиях Х. — желто-зеленый газ, обладающий резким специфич. запахом и сильно действующий на слизистую дыхательных путей. Плотность газа при нормальных условиях 3,214 г/л (в 2,5 раза тяжелее воздуха). Уд. теплоспособность газа (кал/г·град): $C_p = 0,1126$ (0—24°), $C_v = 0,0849$ (15°); в интервале от -73 до 200° $C_p = 0,1121 + 0,66094 \cdot 10^{-4} t - 0,14463 \cdot 10^{-6} t^2$. Теплопроводность газа $1,829 \cdot 10^{-5}$ кал/см·сек·град (0°). Вязкость газа (спуаз): 0,0133 (20°); 0,0188 (150°), 0,0228 (250°). При нормальных условиях т. кип. $-33,6^\circ$. Критич. константы: $t_{крит.}$ 144°, $p_{крит.}$ 76,1 атм, $d_{крит.}$ 573 г/л. При обычной темп-ре Х. легко сжимается под давлением (поэтому в продажу он поступает в сжиженной форме в стальных цистернах).

Ниже даны свойства жидкого Х. (выше т. кип. — Х. под давлением). Плотн. жидкого Х. (г/см³): 1,6552 (-70°); 1,5649 (-35°); 1,4680 (0°); 1,4085 (20°); 1,345 (40°); 1,276 (60°). Давление пара жидкого Х. (атм): 0,2820 (-60°); 0,4860 (-50°); 0,7920 (-40°); 0,995 (-35°); 1,033 ($-33,6^\circ$); 1,852 (-20°); 3,762 (0°); 6,86 (20°); 11,52 (40°). Теплота испарения жидкого Х. (кал/г): 73,30 (-70°); 68,75 (-35°); 63,60 (0°), 56,92 (40°), 53,04 (60°). Уд. теплоспособность жидкого Х. 0,233 кал/г·град (в пределах -35° — $+40^\circ$). Вязкость жидкого Х. (спуаз): 0,569 ($-53,1^\circ$); 0,494 ($-35,3^\circ$). Кристаллич. структура твердого Х. тетрагональная, $a = 8,56$ Å, $c = 6,12$ Å. Плотн. твердого Х. 1,9 г/см³.

т. пл. — 100,98°. Теплота плавления 19,0 кал/г. Уд. электросопротивление X. порядка 10^{10} ом·см. X. диамагнитен с уд. магнитной восприимчивостью — $0,57 \cdot 10^{-6}$.

X. хорошо растворим в воде. Растворимость X. при общем давлении (газа и паров воды), равном 760 мм, приводится ниже:

Темп-ра, °C	0	10	20	30	40	60	80	100
Растворимость Cl_2 , г/100 г H_2O	1,46	0,997	0,729	0,572	0,459	0,393	0,329	0

При темп-ре ниже 10° из насыщенного X. водного р-ра выпадает $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ — ромбич. кристаллы, плотн. 1,23; кристаллогидрат плавится с разложением при 9,6°; растворим в этиловом спирте. Растворимость X. в водном р-ре NaCl и др. хлоридов значительно меньше, чем в воде, и сильно уменьшается с повышением концентрации соли в р-ре. Растворимость X. в соляной к-те с повышением концентрации последней сначала снижается, а затем повышается и при содержании HCl более 4 моль/1000 г H_2O становится выше, чем в чистой воде.

Таблица 1. Растворимость хлора при 25° в водных растворах NaCl и HCl при давлении Cl_2 над раствором 760 мм

Содержание NaCl, моль/1000 г H_2O	Растворимость Cl_2 , моль	Содержание HCl, моль/1000 г H_2O	Растворимость Cl_2 , моль
0	0,0923	0	0,0923
0,998	0,0580	0,2	0,0619
2,991	0,0416	1,991	0,0737
3,989	0,0360	3,987	0,0914
4,989	0,0309	5,180	0,1004

Таблица 2. Растворимость хлора в некоторых неводных средах

Среда	Темп-ра, °C	Парциальное давление PCl_2 , мм	Растворимость Cl_2 , г/100 г р-ра	Мол. % Cl_2 при $\text{PCl}_2 = 1$ атм
n-гептан	0	750	20,36	27,0
SiCl_4	0	681	13,1	28,8
CCl_4	0	729	15,6	29,8
CCl_4	19	680	8,48	18,7
CCl_4	40	557	4,33	12,15
$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$	20	752	8,13	19,2

X. химически весьма активен, он непосредственно соединяется с большинством металлов и неметаллов, замещает водород в углеводородах и присоединяется к ненасыщенным соединениям — CO, C_2H_4 и др. Не соединяется непосредственно с кислородом, азотом, углеродом и недействительными газами, в отсутствие влаги не взаимодействует с железом, что дает возможность транспортировать X. в стальных баллонах. Соединения X. с O, N и S получают косвенным путем. Из окислов X. известны Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 и Cl_2O_7 — эндотермичные и очень нестойкие соединения (см. Хлора окислы). Соединения, содержащие связь C—Cl, образуются при взаимодействии X. с углеводородами. Хлористый азот (азид хлора) также получают косвенным путем ($\text{NaN}_3 + \text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{ClN}_3 + \text{NaOH}$). О взаимодействии X. с серой, фосфором, кремнием, бромом и др. неметаллами см. в статьях об этих элементах.

Из соединений X. с галогенами известны ClF , ClF_3 , BrCl , JCl , JCl_3 . О фторидах X. см. Фториды галогенов. Монохлорид брома BrCl получен при пропускании газообразного X. в жидкий бром. Соедине-

ние устойчиво только в равновесии со своими продуктами распада — Br_2 и Cl_2 , степень термич. диссоциации составляет при комнатной темп-ре 40,3%. Монохлорид иода JCl получают при пропускании X. над иодом или при кипячении последнего с царской водкой с последующим извлечением JCl эфиром; образующееся красно-бурое масло переходит при перегонке в твердую α -форму — рубиново-красные иглы, т. пл. 27,2°. Трихлорид иода получают действием избыточного X. на иод и действием X. на JCl ; трихлорид иода — желтые, расплывающиеся на воздухе иглы с крайне резким запахом.

Смесь X. с водородом горит бесцветным или желто-зеленым пламенем с образованием хлористого водорода HCl; этот процесс является промышленным методом получения HCl (см. Соляная кислота). При обычных темп-рах реакция соединения инициируется действием активного света или катализаторов и происходит со взрывом. Смеси $\text{Cl}_2 + \text{H}_2$, содержащие от 7 до 89% водорода, являются взрывоопасными. Примеси N_2 , CO, HCl и CO_2 снижают взрывоопасность смесей $\text{Cl}_2 + \text{H}_2$. Опубликованы данные, что при содержании в смеси хлора с водородом N_2 , CO_2 или HCl более 70% эти смеси не взрывают при любом отношении $\text{H}_2 : \text{Cl}_2$.

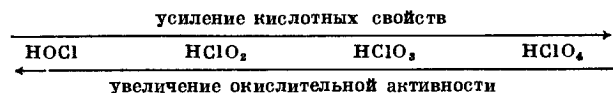
Скорость распространения пламени в хлороводородных смесях также зависит от соотношения H_2 и Cl_2 и максимальная величина ее составляет 4,1 м/сек.

Взаимодействие сухого X. с металлами изучалось подробно в связи с коррозией их в средах, содержащих X. Ни один из обычных металлов не рекомендован для работы с X. при темп-ре выше 540°. Углеродистая сталь, медь и алюминий загораются в среде X. при темп-рах 230, 290 и 180° соответственно. Нержавеющие стали типа X18 H8 рекомендуются для темп-р до 320—340°, монель-металл — до 430°, никель и высоконикельистые сплавы типа инконель — до 540° (см. статьи о соответствующих металлах). Большинство хлоридов металлов хорошо растворимы в воде. Трудно растворимы AgCl и PbCl_2 . Из соединений с водородом и металлами X. может быть вытеснен более активным фтором, а сам X. вытесняет бром и иод из их соединений с водородом и металлами. Напротив, из кислородсодержащих соединений X. может быть вытеснен бромом и иодом. X.

взаимодействует почти со всеми окислами металлов, также с образованием хлоридов. Сульфиды тяжелых металлов (PbS , Cu_2S , Ag_2S , FeS) взаимодействуют с X. при темп-рах более низких, чем соответствующие окислы. При растворении X. в воде идет гидролиз с образованием хлорноватистой к-ты: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$. Константа равновесия этой реакции: $K_p = [\text{H}^+][\text{Cl}^-][\text{HOC}]/[\text{Cl}_2]$ (где все концентрации в молях на 1 л) составляет $1,56 \cdot 10^{-4}$ при 0°, $3,16 \cdot 10^{-4}$ при 15° и $4,48 \cdot 10^{-4}$ при 25°. Хлорноватистая к-та легко разлагается ($\text{HClO} \rightarrow \text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2$), на чем основано белящее и дезинфицирующее действие X. в присутствии воды. X. легко вступает во взаимодействие со щелочами на холоду с образованием хлоридов и гипохлоритов, а при нагревании — хлоридов и хлоратов. С $\text{Ca}(\text{OH})_2$ X. при определенных условиях образует важные технич. продукты — хлорную известь, гипохлорит и хлорат кальция. С перекисью водорода в водном растворе X. взаимодействует по реакции: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl} + \text{O}_2$.

Известны хлора окислы Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 и Cl_2O_7 и кислородные кислоты HClO , HClO_2 , HClO_3 и HClO_4 и

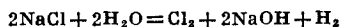
их соли (см. *Хлорноватистая кислота и гипохлориты, Хлористая кислота и хлориты, Хлорноватая кислота и хлораты, Хлорная кислота и перхлораты*). Валентность X в рассматриваемых соединениях меняется по ряду: $+1, +3, +5, +7$. Если сравнить друг с другом кислородные кислоты X по важнейшим для них химич. свойствам — кислотности и окислительной активности, то получается след. схема:



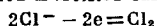
Кислотность изменяется, следовательно, противоположно окислительной активности, к-рая тем больше, чем менее устойчива рассматриваемая кислота. Действительно, HClO и HClO_2 более или менее устойчивы только в разб. р-рах, концентрацию HClO_3 можно довести до 40%, тогда как HClO_4 известна в безводном состоянии. Соответствующие соли обычно значительно устойчивее свободных кислот, но относительная их устойчивость примерно такова же, как последних.

Об аналитич. химии X . см. *Хлора определение*.

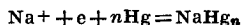
Получение X и каустической соды. Основным методом получения X служит электролиз р-ров поваренной соли. Суммарный процесс электролиза протекает по схеме:



В ограниченном объеме для удовлетворения потребности в едком кали применяется также электролиз р-ров KCl . Практически в современных ваннах выход продуктов электролиза по отношению к теоретическому (выход по току) составляет 94—97%. В промышленности 2 основных метода электролиза NaCl — метод с твердым стальным катодом и диафрагмой (диафрагменный метод) и метод с ртутным катодом (ртутный метод). В обоих методах электрохимич. процесс на аноде одинаков и может быть выражен у-нием:

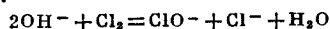


где e — электрон. В диафрагменном методе на твердом стальном катоде происходит разряд ионов водорода ($2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$) и в р-ре образуется NaOH . Во избежание взаимодействия его с хлором применяется асбестовая диафрагма, отделяющая анодное пространство от катодного. Из анодного пространства отводится газообразный хлор, а из катодного — водород и раствор, содержащий NaOH и неразложившийся NaCl . В ртутном методе на ртутном катоде перенапряжение выделения водорода очень велико и H^+ -ионы не разряжаются. Происходит прямое выделение Na с образованием амальгамы:

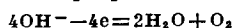


Амальгама натрия перетекает в отдельную камеру, где в присутствии катализаторов она разлагается по схеме: $\text{NaHg}_n + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \frac{1}{2}\text{H}_2 + n\text{Hg}$; образуется едкий натр и водород, а ртуть вновь возвращается в камеру электролиза.

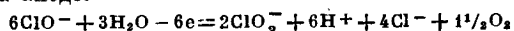
Получение X в диафрагменных электролизерах. В переносе тока от катода к аноду наряду с Cl^- -ионом принимает участие OH^- -ион. Часть OH^- -ионов, проникших в анодное пространство, либо реагирует с растворенным в анолите хлором:



либо непосредственно разряжается на аноде



Образующиеся ClO^- -ионы частично также разряжаются на аноде:



Материал анода (графит) взаимодействует с кислоро-

дом в момент выделения: $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$. При этом наряду с химич. взаимодействием происходит механич. разрушение анода. Т. обр., в результате побочных процессов выход по току падает, усиливается износ анодов, увеличивается содержание O_2 и CO_2 в хлоре и NaClO_3 в анолите. Чтобы уменьшить участие OH^- -ионов в переносе тока и связанные с этим нежелательные процессы, устанавливают обратный поток электролита из анодного в катодное пространство через диафрагмы — фильтрующие перегородки.

Диафрагмы в современных электролизерах изготавливаются из асбестового волокна или асбестовой бумаги. Толщина диафрагмы составляет 1—1,5 мм; она непосредственно примыкает к катоду, представляющему собой перфорированный стальной лист или стальную сетку. В промышленности применяется большое число конструкций и типов ванн, отличающихся по расположению электродов (горизонтальные, вертикальные), по форме (круглые, прямоугольные), по виду диафрагмы (бумажная, осажденная), по виду токоподвода (верхний, нижний). На рис. 1 приведена схема электроли-

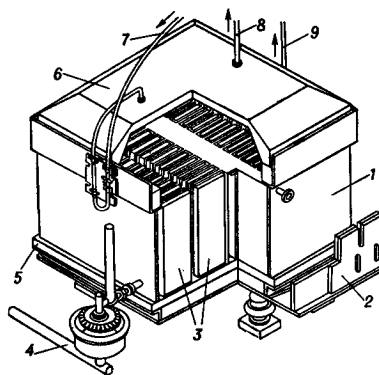


Рис. 1. Диафрагменный электролизер: 1 — корпус катода; 2 — подвод тока к анодному днищу; 3 — графитовые аноды; 4 — отвод щелочи; 5 — анодное днище; 6 — крышка электролизера; 7 — подвод рассола; 8 — отвод хлора; 9 — отвод водорода.

тит. ванны с диафрагмой, поясняющая принцип электролиза. X из электролизера направляется в отделение осушки и перекачки, откуда сухой X под давлением до 2,5 ат подается цехам-потребителям. Электролитич. щелочь перекачивается на выпарную установку, где ее упаривают до товарного продукта — жидкой каустич. соды, содержащей 620—750 г/л NaOH и 10—25 г/л NaCl . При выпаривании электролитич. щелочи в осадок выпадает NaCl к-рую отделяют от щелочи и возвращают обратно для переработки.

Получение X в ртутных электролизерах. Отличительной особенностью ртутного катода является высокое перенапряжение выделения водорода на нем. Потенциал выделения натрия на ртутном катоде значительно ниже потенциала выделения водорода и незначительно возрастает при увеличении плотности тока и увеличении концентрации амальгамы. Однако и в этом случае часть ионов водорода разряжается на катоде с одновременным выделением H_2 и образованием вредных для анодного р-ра ионов OH^- . Присутствие примесей в рассоле усиливает этот вредный побочный процесс. Особенно вредны т. н. амальгамные яды — хром, молибден, ванадий, германий — присутствие к-рых даже в количестве десятых долей мг/л рассола вызывает резкое повышение содержания водорода в X и уменьшение выхода по току. Загрязнение поверхности катода механич. примесями также вызывает очаги выделения водорода. Одновременно в электролизере может происходить

химич. взаимодействие амальгамы с Х., что также ведет к уменьшению выхода по току.

В пром-сти применяется несколько типов ртутных ванн, различающихся по конструкции электролизера и разлагателя амальгамы. Наибольшее распространение нашли ванны с горизонтальными электролизерами и разлагателями горизонтальными или скрубберными. На рис. 2 представлена схема электролизера для произ-ва Х. и каустич. соды по ртутному методу.

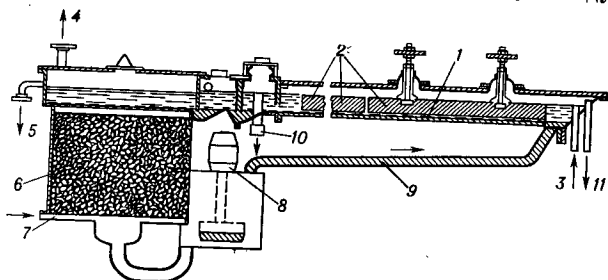


Рис. 2. Схема электролизера с ртутным катодом: 1 — ртутный катод; 2 — графитовые аноды; 3 — подача рассола в ванну; 4 — отвод водорода; 5 — отвод едкого натра; 6 — разлагатель амальгамы; 7 — подача воды в разлагатель амальгамы; 8 — ртутный насос; 9 — подача ртути в ванну; 10 — отвод отработанного рассола; 11 — отвод хлора.

По ртутному методу электролитич. щелочь получают в виде весьма чистого р-ра, содержащего 42—50% NaOH, к-рый является товарным продуктом. Практика эксплуатации показывает, что себестоимость единицы продукции при ртутном методе несколько выше (на 10—15%), чем при диафрагменном. Поэтому, а также учитывая дефицитность ртути, объем произ-ва по ртутному методу определяется в основном потребностью в каустич. соде высокой чистоты для произ-ва искусственного шелка и др. целей.

С ж и ж е н и е Х. Значительная часть Х. на хлорных заводах сжижается и жидкий Х. вывозится и используется для отбелики бумаги и целлюлозы, для хлорирования воды, для других химич. производств. Данные об упругости паров жидкого Х. показывают, что газообразный Х. сравнительно легко сжижается.

Методы сжижения: а) Глубокое охлаждение Х. при темп-ре в конденсаторе от —30 до —35° (темп-ра хладоносителя от —40 до —45°) при давлении Х. ~ 2 атм, к-рое обычно используется в распределительном коллекторе газообразного Х. б) Умеренное охлаждение при темп-ре в конденсаторе от —10 до —15° (темп-ра хладоносителя от —20 до —25°) при давлении Х. 3,5 атм, к-рое во многих случаях используется в распределительном коллекторе газообразного Х. или достигается установкой специальных хлорных компрессоров. в) Охлаждение водой (без применения искусственного холода) при темп-ре в конденсаторе до 30—35° при давлении Х. 9—12 атм, к-рое достигается установкой специальных хлорных компрессоров. Из конденсаторов жидкий Х. стекает в сборники, а абгазы отправляются на другие произ-ва, где допустимо применение разбавленного Х. Из сборников при помощи сухого сжатого воздуха жидкий Х. перекачивается в тару для перевозки к месту потребления либо в испарители для получения чистого Х. для цехов, где это требуется по условиям произ-ва.

Применение. Х. является одним из основных химич. продуктов. До начала 20 в. Х. производился в незначительных количествах и применялся почти исключительно как отбеливающее средство в текстильной и бумажной пром-сти. С разработкой электролитич. методов получения Х. в начале 20 в. началось бурное развитие произ-ва Х. и каустич. соды. При этом высо-

кая экономичность совместного получения Х. и каустич. соды и большая потребность в каустич. соде побуждали к разработке и широкому применению Х. в произ-ве новых продуктов. К их числу относятся гл. обр. хлорорганич. продукты — растворители, промежуточные продукты и мономеры, ядохимикаты. Как пример распределения Х. по отдельным потребителям приводим распределение Х. в США в 1963.

Неорганич. хлорпродукты . . .	9,1 %
Органич. хлорпродукты . . .	64,4 %
Отбелка целлюлозы и бумаги . . .	17,0 %
Санитарные нужды	3,8 %
Прочие	5,7 %

Техника безопасности. Вдыхание Х., содержащего 0,001—0,006 мг/л Х., сильно раздражает дыхательные пути. Концентрация Х. 0,012 мг/л переносится с трудом даже при кратковременном воздействии. Вдыхание воздуха, содержащего 0,1—0,2 мг/л Х., в течение 30—60 минут уже опасно для жизни. По действующим санитарным нормам содержание Х. в атмосфере производственных помещений не должно превышать 0,001 мг/л.

Лит.: Стендер В. В., Электролитическое производство хлора и щелочей, Л., 1935; Генин Л. С., Электролиз растворов поваренной соли, М., 1960; Файнштейн С. Я., Производство хлора методом диафрагменного электролиза, М., 1964; Общая химическая технология, под ред. С. И. Вольфовича, т. 1, М.—Л., 1952; Chlorine. Its manufacture, properties and uses, N. Y.—L., 1962; Mellor, v. 2, L.—N. Y.—Toronto, 1946; то же, Suppl. 2, pt 1; Ullmann, 3 Aufl., Bd 5, Münch.—B., 1954; Kirk, v. 5, 2 ed., N. Y., 1964.

Л. С. Генин.

ХЛОРА ОКИСЛЫ — кислородные соединения хлора. Известны следующие Х. о.: Cl_2O ; ClO_2 ; Cl_2O_6 ; Cl_2O_7 .

Все Х. о., за исключением бесцветного Cl_2O_7 , имеют желтую различных оттенков или оранжево-красную окраску. Будучи эндотермичными соединениями, Х. о. взрывчаты. Особенно это относится к ClO_2 и Cl_2O_7 , к-рые содержат нечетное число электронов и парамагнитны. Х. о. — очень сильные окислители, что видно из потенциалов восстановления их на катод (до иона Cl^-).

Окисел: Cl_2O_6 ClO_2 Cl_2O Cl_2O_7 Cl_2^* O_2^*
 $E_{\text{вост.}}^{\text{вост.}}(\text{e})$: 2 1,7—1,8 1,5 1,4—1,5 1,3—1,4 0,5
 Физич. свойства окислов хлора приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойство	Cl_2O	ClO_2	Cl_2O_6	Cl_2O_7
Т. пл., °C	−116	−59,8	+3,5	−90
Т. кип., °C	−	−	−	−
(760 мм рт. ст.)	+2,2	+11,1	+203	+78,8
Давление пара, мм рт. ст. (0°C)	699	490	0,31	22,4
Теплота испарения, ккал/моль	6,29	7,08	9,50	8,52
Теплота сублимации, ккал/моль	—	—	12,3	—
Константа Трутона	22,8	24,9	20,0	24,2
Плотн., г/см ³	—	1,64 (0°)	2,02 (3,5°)	1,86 (0°)
Теплота образования ΔH_{298}° , ккал/моль	18,2	26,3	37,2 (в расчете на ClO_2)	63,4

Известны также и соединения, состоящие из хлора, кислорода и фтора. Наиболее важным и лучше других изученным является перхлорилфторид FClO_3 , описанный в ст. Фториды галогенов.

Физические свойства нек-рых кислородных соединений хлора, содержащих фтор, приведены в табл. 2. Хлора окись Cl_2O — желто-коричневый газ, легко конденсирующийся в красно-бурную жид-

* приведены для сравнения

Таблица 2

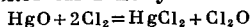
Свойства	ClO ₂ F	ClO ₂ F	ClO ₄ F
Т. пл., °C	-120,6	-146	-167
Т. кип., °C	-6	-46,8	-16
Термич. устойчи- вость	Относительно устойчив	Устойчив ниже 400°	Взрывает

кость. Параметры молекулы: угол $\angle \text{O}-\text{Cl}-\text{O}$ равен $110,8^\circ \pm 1,0^\circ$, расстояние $r(\text{O}-\text{Cl})$ $1,701 \pm 0,002 \text{ \AA}$; дипольный момент $1,69 D$. Как в жидком, так и в твердом состояниях Cl₂O крайне неустойчива и взрывчата. Давление пара (мм рт. ст.) описывается ур-нием:

$$\lg P = 7,877 - \frac{1375,7}{T}$$

При 0° в одном объеме H₂O растворяется ок. 200 объемов Cl₂O. Раствор имеет желтый цвет и свойства хлорноватистой к-ты, ангидридом к-рой является Cl₂O. Теплота растворения Cl₂O в воде составляет при 5, 10 и 18° соответственно 9,3; 11,4 и 16,0 ккал/моль. Cl₂O легко растворяется в CCl₄ с образованием относительно устойчивых р-ров коричневого цвета.

Термич. разложение Cl₂O в пределах темп-р 100—131° и давления 242—738 мм рт. ст. идет гомогенно через индукционный период, по минованию к-рого реакция продолжается по бимолекулярному закону. Cl₂O может быть получена по реакции:



Реагенты должны быть безводными. Cl₂O имеет значение как исходное вещество при получении хлорноватистой к-ты.

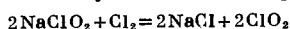
Хлора двуокись ClO₂ — зеленовато-желтый газ, превращающийся при охлаждении в чрезвычайно взрывчатую красно-бурую жидкость. Спектр ClO₂ имеет сложную полосатую структуру в видимой и в УФ-частях спектра. Параметры молекулы: угол $\angle \text{Cl}-\text{O}-\text{O}$ равен $116,5^\circ$, расстояние $r(\text{Cl}=\text{O})$ $1,49 \pm 0,014 \text{ \AA}$;

дипольный момент $0,78 D$, молекула парамагнитна. Давление пара (мм рт. ст.) описывается ур-нием:

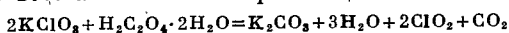
$$\lg P = 8,36 - 1548/T$$

Плотн. пара соответствует ф-ле Cl₂O. Это указывает на отсутствие ассоциации, что имеет место и в водных р-рах. В чистой воде отсутствует также и гидролиз ClO₂, но в присутствии иона Cl⁻, а еще легче в присутствии щелочей, ClO₂ подвергается гидролизу с образованием в последнем случае хлорита и хлората. Следовательно, ClO₂ ведет себя как ангидрид хлористой и хлорноватой к-т одновременно. ClO₂ может образовывать устойчивый ниже +18,2° гидрат состава ClO₂·8H₂O ($\pm 1 \text{ H}_2\text{O}$). Двуокись хлора хорошо растворима не только в воде, но и в CCl₄. Коэфф. распределения между CCl₄ и H₂O составляет ок. 1,26 при 0° и 1,65 при 25°. Теплота растворения ClO₂ в воде $6,60 \pm 0,20 \text{ ккал/моль}$. В смесях с неспособными окисляться газами ClO₂ достаточно устойчива, что обеспечивает возможность применения ClO₂ в практике. Разложение ClO₂ в пределах темп-р от +30 до +50° идет, по-видимому, по цепному механизму. Выше 50° разложение переходит во взрыв.

ClO₂ может быть получена либо по ур-нию:



либо восстановлением хлоратов щавелевой к-той:

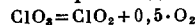


ClO₂ находит применение как эффективный отбеливатель, особенно в текстильной пром-сти.

Хлора шестикись Cl₂O₆ — при комнатной темп-ре дымящая на воздухе жидкость темно-красного цвета, в твердом состоянии (при -78°) имеет яркий оранжево-красный цвет. Cl₂O₆ легко диссоциирует: $\text{Cl}_2\text{O}_6 \rightleftharpoons 2\text{ClO}_3 + \text{Q}$, теплота диссоциации $Q = 1,7 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$. Измерениями давления пара над жидкой и твердой Cl₂O₆, а также магнитными измерениями (ClO₃ парамагнитна) было установлено, что паровая фаза почти полностью состоит из ClO₃. Давление пара Cl₂O₆ (мм рт. ст.) описывается ур-ниями:

$$\begin{aligned} \lg P &= 7,1 - 2070/T & (\text{над жидкой}) \\ \lg P &= 9,3 - 2690/T & (\text{над твердой}) \end{aligned}$$

При комнатной темп-ре медленно идет реакция:

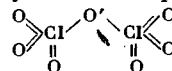


Будучи ангидридом двух кислот, Cl₂O₆ реагирует с H₂O, давая HClO₃ и HClO₄. В щелочных р-рах получаются соответствующие соли.

Cl₂O₆ может быть получена окислением ClO₂ озоном или взаимодействием хлоратов с фтором: $2\text{KClO}_3 + \text{F}_2 = 2\text{KF} + \text{Cl}_2\text{O}_6$; она является также побочным продуктом термич. разложения безводной хлорной к-ты. Практич. применения Cl₂O₆ пока не нашла.

Хлора семиокись Cl₂O₇ — бесцветная жидкость, переходящая в кристаллич. состояние при -90°. Полиморфное превращение происходит при $-100^\circ \pm 2^\circ$.

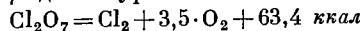
Структура молекулы и ее параметры:



угол $\angle \text{O}'-\text{Cl}-\text{O}$ равен $115^\circ \pm 5^\circ$, углы $\angle \text{OClO}'$ равны $97^\circ \pm 3^\circ$, расстояния $r(\text{Cl}=\text{O})$ $1,42 \text{ \AA}$, $r(\text{Cl}=\text{O}')$ $1,72 \text{ \AA}$. Обе группы атомов ClO₃ представляют собой правильные тригональные пирамиды с атомами хлора в вершинах пирамид и атомами кислорода в вершинах оснований. Каждый из плоских углов при вершинах тригональных пирамид равен $118,5^\circ$.

Плотн. Cl₂O₇ в пределах темп-ры от -50 до +20° описывается ур-нием: $d_4^{20} = 2,4632 - 0,0022243 T$. Давление пара (мм рт. ст.) в пределах темп-р от -3 до +30° описывается ур-нием: $\lg P = 8,17 - 1861,8/T$. Cl₂O₇ и CCl₄ при темп-ре выше -23° смешиваются во всех отношениях. С водой Cl₂O₇ не смешивается, а растворение, происходящее по поверхности капель, является следствием возникновения хлорной к-ты, ангидридом к-рой является Cl₂O₇.

Теплота растворения при бесконечном разведении равна $50,4 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$. Теплота реакции: $\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HClO}_4$ составляет $8,1 \text{ ккал/моль}$. Разложение Cl₂O₇ идет по ур-нию



с очень большим тепловым эффектом, что является причиной огромной силы взрывов. Спокойное термич. разложение в пределах темп-ры от 100 до 120° и давления от 1 до 80 мм рт. ст. идет как мономолекулярная реакция с константой скорости, зависящей от давления:

$$K_\infty = 5,2 \cdot 10^{15} e^{-33500/RT} \text{ сек}^{-1}$$

Разложение Cl₂O₇ происходит через стадию возникновения свободных радикалов: ClO₃ и ClO₄.

Получение Cl₂O₇ основано на взаимодействии безводной хлорной к-ты с водоотнимающими средствами (P₂O₅, олеум и др.) и последующей отгонке Cl₂O₇ в вакууме при минусовых темп-рах. Практич. применения Cl₂O₇ пока не нашла.

Лит.: Миссан А. Е., Сухотин А. М., Ж. неорг. химии, 1959, 4, вып. 3, с. 606; Goodeve C. H. F., J. Chem. Soc., 1930, Nov., 2733; Goodeve C. H. F.,

Richardson F. D., там же, 1937, Febr., 294; 3 и новье в А. А., Хлорная кислота, Усп. химии, 1963, 32, вып. 5, 590.

А. А. Зиновьев.

ХЛОРА ОПРЕДЕЛЕНИЕ. Хлор определяют различными методами в зависимости от характера анализируемого материала и количества содержащегося в нем хлора. Газообразный хлор, получаемый электролизом или испарением жидкого хлора, содержит примеси. Концентрацию Cl_2 определяют абсорбционным методом — по изменению объема анализируемой пробы при контакте ее с р-рами восстановителей ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KCNS , KJ , FeCl_2 , SnCl_2). Более точным является поглощение Cl_2 ртутью или амальгамой цинка. В остатке газа после поглощения Cl_2 определяют сначала CO_2 и O_2 последовательным поглощением р-рами KOH и пирогаллола или гидросульфита, а затем H_2 — сжиганием на платиновом или палладиевом катализаторе. Для анализа применяют аппараты Орса, ВТИ, Бунте и др. Для автоматич. определения концентрации Cl используют приборы кондуктометрические или ультрафиолетового поглощения. Содержание влаги определяют по привесу поглотителей с конц. H_2SO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ или с P_2O_5 при пропускании через них анализируемого газа.

Жидкий хлор анализируют, пропуская пробу паров хлора через поглотитель с р-ром восстановителя, в приборе, снабженном бюреткой для собирания непоглощенных примесей («нехлора»). По привесу поглотителя и объему «нехлора» рассчитывают вес. % Cl_2 . «Нехлор» далее анализируют на содержание CO_2 , O_2 , H_2 . Влагу определяют в испаренной пробе, как в газообразном хлоре. Опасной примесью является NCl_3 , к-рую находят пропусканием испаренной пробы жидкого хлора через соляную к-ту с последующим определением образовавшегося NH_4Cl реактивом Несслера.

Хлор в воздухе определяют, пропуская пробу через поглотители с р-ром KJ и оттитровывая выделившийся иод р-ром $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Разработаны методы определения микроконцентраций Cl_2 в воздухе: нефелометрический (поглощение р-ром As_2O_3 с нефелометрич. определением образовавшегося Cl^-), колориметрический (с р-рами α -толидина, бензидина, метилоранжа). Колориметрич. метод используется для автоматич. газоанализаторов, напр. ФКГ-3 и ФЛ-550.

Растворенный в воде хлор определяют иодометрически — по количеству иода, выделяющегося при реакции с KJ в слабокислой среде. Есть методы прямого титрования хлора р-ром метилоранжа колориметрически — с α -толидином, микрокристаллоскопически — с образованием полииодида анилина.

Хлориды (Cl^-) определяют аргентометрически по вариантам Мора, Фольгарда или Фаянса, а также меркуро- и меркуриметрически. Малые количества Cl^- определяют нефелометрически в виде AgCl или колориметрически с дифенилкарбазидом и т. д. В присутствии ClO^- последний восстанавливают до H_2O_2 , As_2O_3 и др., определяют суммарный Cl^- и вносят поправку в расчет на содержащийся ClO^- . В присутствии ClO_2^- и ClO_3^- определение Cl^- производят по Мору или Фаянсу. Гипохлориты (ClO^-) анализируют иодометрически в слабокислой среде:

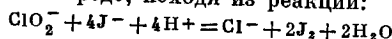
$$\text{ClO}^- + 2\text{J}^- + 2\text{H}^+ = \text{Cl}^- + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

Широко используют прямое титрование ClO^- р-ром As_2O_3 или NaNO_2 с применением внешнего индикатора (иодокрахмальная бумажка). Разработаны методы определения ClO^- по объему или давлению O_2 или N_2 , выделяющихся при реакции ClO^- с H_2O_2 или с $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, термохимич. метод — по повышению темп-ры при реакции ClO^- с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и др. восстановителями. Малые количества ClO^- находят колориметрически с α -толидином. В присутствии Cl_2 содержание гипохлорита рассчитывают, исходя из иодометрич. определения их суммы в слабокислой среде и количе-

ства кислоты, связавшейся при реакции с ClO^- :

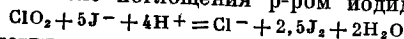
$$\text{Cl}_2 + 2\text{KJ} = 2\text{KCl} + \text{J}_2; \quad \text{ClO}^- + 2\text{KJ} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cl}^- + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

Хлориты (ClO_2^-) определяют иодометрически в слабокислой среде, исходя из реакции:

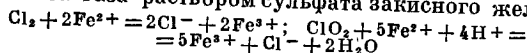


Разработан метод весового анализа в виде $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$ и метод потенциометрич. титрования с As_2O_3 . В присутствии ClO^- находят сумму ClO^- и ClO_2^- иодометрич. методом, отдельно ClO^- — аргентометрич. методом и рассчитывают ClO_2^- по разнице.

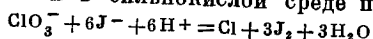
Двуокись хлора ClO_2 устанавливают иодометрически после поглощения р-ром иодида калия:



В присутствии хлорита определяют их сумму — из отдельной пробы выдувают ClO_2 воздухом и находят остаточный хлорит иодометрически; двуокись хлора рассчитывают по разнице. В присутствии Cl_2 поглощают оба газа раствором сульфата закисного железа:



В поглотительной жидкости определяют аргентометрически образовавшийся хлорид и перманганатометрически непрореагировавший Fe^{2+} , по количеству и соотношению к-рых рассчитывают раздельное содержание ClO_2 и Cl_2 . Хлораты (ClO_3^-) определяют иодометрически в сильноокислой среде по реакции:



Применяют также восстановление ClO_3^- с FeSO_4 с последующим определением непрореагировавшего избытка Fe^{2+} с KMnO_4 или образовавшегося Cl^- с AgNO_3 . Разработан метод прямого титрования ClO_3^- р-ром аскорбиновой к-ты в присутствии селенистой к-ты (катализатор). При небольшой концентрации ClO_3^- определяют колориметрически с α -толидином, брүцином и др. В присутствии Cl_2 , ClO^- и ClO_2 в расчет содержания ClO_3^- вносят поправку.

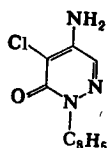
Перхлораты (ClO_4^-) определяют осаждением в виде перхлоратов калия, рубидия и цезия. Разработаны методы определения ClO_4^- с нитроном, метилеблэу, хлоридом тетрафениларсония, тетрапиридином меди, треххлористым титаном. Малые количества ClO_4^- определяют колориметрически с бриллиантовым зеленым (при этом методе наличие ClO_3^- не мешает).

Хлор в органических соединениях находят после перевода его в ионное состояние путем разрушения органич. вещества сплавлением с окислителями или сжиганием в токе кислорода и т. п. Быстрое сжигание органич. вещества происходит в присутствии платины (катализатор). См. также Галогенов определение.

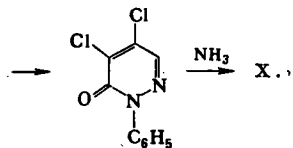
Лит.: Биллитер Ж., Промышленный электролиз водных растворов, пер. с нем., М., 1959; Шрайбман С. С., Контроль производства хлора и каустика электролизом поваренной соли, М.—Л., 1934; Блаженова А. Н. [и др.], Анализ газов в химической промышленности, М., 1954; Кольтгоф И. М. [и др.], Объемный анализ, пер. с англ., т. 3, М., 1961; Голосницкая В. А., Петрашнев В. И., Ж. аналит. химии, 1962, 17, вып. 7, 878; Павленко В. А., Газоанализаторы, М.—Л., 1965.

С. С. Шрайбман.

ХЛОРАЗОН (феназон, пирамин, 4-амино-5-хлор-1-фенилпиридазон-6) $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}_3\text{Cl}$, мол. в. 207,64 — белые кристаллы, т. пл. 202° , почти нерастворим в воде, растворим в метаноле (3,5%, 20°), устойчив при хранении в отсутствии воды; мало токсичен (ЛД₅₀ 2000—3600 мг/кг).



Х. получают конденсацией фенилгидразина с мукохлорной к-той.



Х. — активный гербицид для борьбы с сорными растениями в посевах сахарной свеклы; при сильной влажности Х. более активен, в засушливых условиях действует слабее. При расходе 4 кг/га Х. удовлетворительно уничтожает двудольные и однодольные сорняки. Х. применяют гл. обр. в виде смачивающегося порошка, содержащего 80% действующего начала, наполнитель и поверхностно-активные вещества.

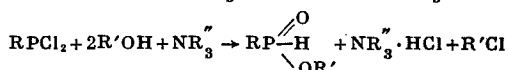
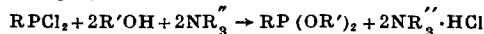
Лит.: Справочник по применению гербицидов, под общ. ред. И. И. Синягина, М., 1964; Баскаков Ю. А., Ж. Всес. хим. о-ва, 1964, 9, № 5, 493. Н. Н. Мельников.

ХЛОРАКОН (хибион, бензхлорпропамид, бензил-амид, N-бензил-β-хлорпропионамид), мол. в. 197,67, $C_6H_5CH_2NHCOCH_2CH_2Cl$ — бесцветные кристаллы, т. пл. 92,5—93,5°; мало растворим в воде (0,11%), хорошо — в спирте. Количественно Х. определяют нагреванием его со щелочью с последующим определением галогена по Фольгарду. Х. получают конденсацией бензиламина с хлорангидридом β-хлорпропионовой к-ты в воднощелочной среде. Применяют Х. для лечения эпилепсии.

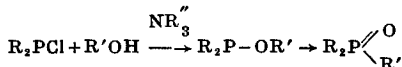
Лит.: K u s h n e r S. [а. о.], J. Organ. Chem., 1951, 16, № 8, 1283. Р. Г. Глушков.

ХЛОРАЛКИЛ(АРИЛ)ФОСФИНЫ. Известны два типа: дихлоралкил(арил)фосфины $RPCl_2$ и хлордиалкил(арил)фосфины R_2PCl . Большинство Х. — бесцветные жидкости с резким неприятным запахом, дымящие на воздухе, растворимые в обычных органич. растворителях.

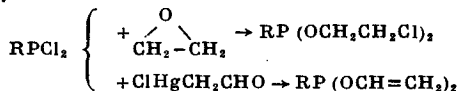
Х. гидролизуются с образованием фосфонистых или фосфонистых к-т: $RP\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$; $R_2P\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$. Дихлоралкил(арил)фосфины со спиртами образуют в зависимости от условий средние или кислые эфиры фосфонистых к-т:



с фенолами кислые эфиры не образуются. Хлордиалкил(арил)фосфины фосфорилируются спиртами и фенолами, однако реакция часто сопровождается побочным образованием окисей третичных фосфинов:



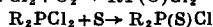
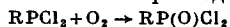
С меркаптанами и вторичными аминами Х. образуют тиоэфиры и амиды к-т; реагируют с окисями олефинов и α-меркурированными кетонами и альдегидами, напр.:



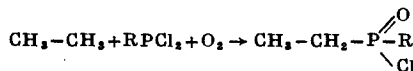
С солями фтористоводородной, роданистой и синильной к-т Х. дают фториды, роданиды и иитрилы. С магний- и литийорганич. соединениями они превращаются в третичные фосфины:



Х. легко окисляется и присоединяют серу:



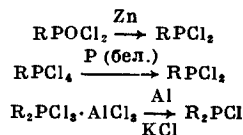
Дихлоралкилфосфины вступают в реакции окислительного фосфорилирования алифатич. углеводородов:



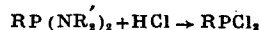
Х. получают алкилированием (арилированием) белого или красного фосфора галогенопроизводными углеводородов:



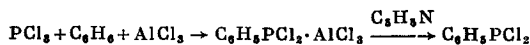
восстановлением хлорангидридов фосфоновых к-т, алкил(арил)тетрахлорфосфоров и диалкил(арил)трихлорфосфоров или их комплексов с хлористым алюминием:



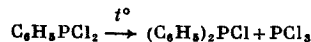
и взаимодействием амидов фосфонистых и фосфинистых к-т с хлористым водородом или хлорангидридами карбоновых к-т:



Удобным методом синтеза дихлорарилфосфинов является фосфорилирование ароматич. углеводородов или их производных треххлористым фосфором, напр.:



Хлордиарилфосфины получают термич. диспропорционированием дихлорарилфосфинов:

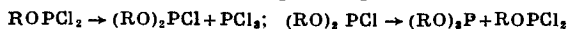


Х. широко используют в синтезе разнообразных фосфорорганических соединений.

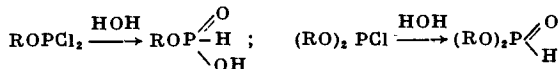
Лит. см. при ст. Хлоралкил(арил)фосфиты.

Э. Е. Нифантьев.

ХЛОРАЛКИЛ(АРИЛ)ФОСФИТЫ (эфирохлорангидриды фосфористой кислоты). Известны два типа: дихлоралкил(арил)фосфиты (хлорангидриды Меншуткина) $ROPCL_2$ и хлордиалкил(арил)фосфиты $(RO)_2PCl$. Большинство Х. — бесцветные жидкости, дымящие на воздухе, растворимые в эфире, бензоле, хлороформе, диоксане; при продолжительном хранении претерпевают частичное диспропорционирование:

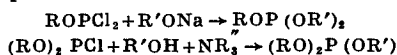


Алифатич. Х. легко гидролизуются:



Гидролиз ароматич. Х. сопровождается также расщеплением эфирных связей.

Х. обменивают атомы хлора на алкоксигруппы при взаимодействии с алкоголями или спиртами в присутствии третичных аминов:

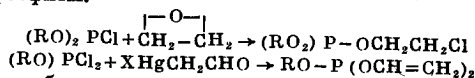


если в реакцию вводится спирт без акцептора HCl, то получают двузамещенные эфиры $(RO)_2P\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$.

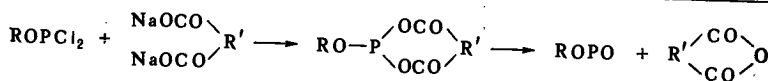
Взаимодействием с меркаптидами, фенолятами и вторичными аминами Х. превращаются в тиоэфиры, ароматич. эфиры и амиды.

Окись этилена образует с Х. β-хлорэтилфосфиты, а α-меркурированные кетоны и альдегиды — алкил-

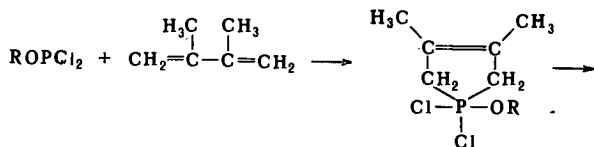
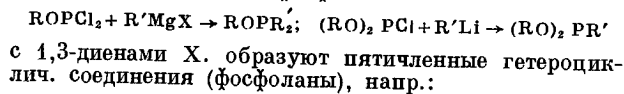
иденфосфиты:



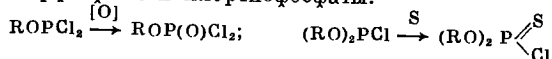
Соли карбоновых к-т дают с Х. ацилфосфиты, к-рые являются хорошими фосфорилирующими средствами. Хлорангидриды Меншуткина образуют с окислами металлов или солями двухосновных карбоновых к-т метафосфиты (через промежуточно образующиеся лабильные циклич. ацилфосфиты):



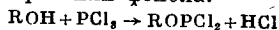
Магний- и литийорганич. соединения дают с Х. эфиры фосфонистых и фосфинистых к-т:



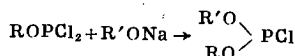
Х. окисляются и присоединяют серу, превращаясь в хлорфосфаты и хлортиофосфаты:



Дихлоркил(арил)фосфиты получают взаимодействием треххлористого фосфора с эквивалентным количеством спирта или фенола:



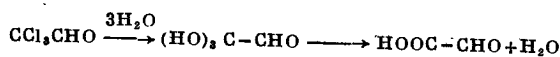
Хлордиалкилфосфиты обычно синтезируют из соответствующих дихлорангидридов и алколюлятов или спиртов в присутствии третичных аминов:



Х. широко применяют для синтеза фосфорорганич. соединений.

Лит.: Нouben-Weyl, 4 Aufl., Bd 12 — Organische Phosphorverbindungen, Tl 2, Stuttg., 1964; Kosolapoff G. M., Organophosphorus compounds, N. Y.—L., 1950. Э. Е. Нифантьев.

ХЛОРАЛЬ (трихлоруксусный альдегид, трихлор-ацетальдегид, трихлорэтаналь) CCl_3CHO , мол. в. 147,40 — бесцветная подвижная жидкость с резким запахом; т. пл. —57,5°, т. кип. 97,7°; d_4^{20} 1,5121; n_D^{20} 1,4557; растворим в воде, спирте, эфире, хлороформе. Ему свойственны все характерные реакции альдегидов; при продолжительном хранении с небольшим количеством конц. H_2SO_4 , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, AlCl_3 или др. образует полимеры (метахлораль, парахлораль и др.). Благодаря сильному электронооттягивающему действию трихлорметильной группы Х. энергично взаимодействует с водой, спиртами, аммиаком, аминами, гидразином и др. нуклеофильными реагентами с образованием твердых хорошо кристаллизующихся аддуктов: хлоральгидрата $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$, хлораль-аммиака $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{NH}_2$, хлоральалкоголятов $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OR}$ и др. В отличие от аналогичных производных ацетальдегида, не содержащего хлора в радикале, эти соединения устойчивы. Кипячение водных растворов Х. приводит к образованию глиоксильной к-ты:

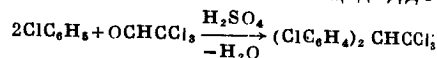


С щелочами Х. претерпевает галоформное расщепление: $\text{CCl}_3\text{CHO} + \text{KOH} \rightarrow \text{CHCl}_3 + \text{KCOOK}$. При нагревании Х. с H_2SO_4 образуется т. наз. хлоралид (т. пл. 116°):

$$\text{CCl}_3-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}-\text{CCl}_3$$

$$\text{CO} \quad \text{O}$$

В пром-сти Х. получают хлорированием этилового спирта: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 4\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_3\text{CHO} + 5\text{HCl}$. Х. может быть получен также электрохимич. окислением этанола в присутствии NaCl и KCl и реакцией CCl_4 с CH_2O . Основную массу Х. используют гл. обр. для произ-ва инсектицида ДДТ:



Х. используется также в произ-ве хлорофоса и др. фосфорорганических инсектицидов.

Х. обладает снотворным действием, но вследствие вредного побочного влияния на организм как снотворное средство теперь применяется редко.

Лит.: К i r k, v. 3, N. Y., 1949.

В. Н. Фросин.

ХЛОРАЛЬГИДРАТ $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$, мол. в. 165,41 — бесцветные кристаллы со слабым запахом; т. пл. 51,7°; d_4^{20} 1,619; хорошо растворим в воде, спирте, эфире, мало растворим в холодном бензоле и сероуглероде.

При 100° Х. диссоциирует на хлораль и воду. Х. — удобный источник получения хлораля, используется в различных синтезах. Х. обладает снотворным действием, но используется ограниченно вследствие побочного вредного действия на организм.

В. Н. Фросин.

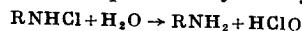
ХЛОРАМИДЫ — хлорзамещенные в NH_2 -группе амиды карбоновых и сульфокислот, имеющие гораздо большее практич. значение, чем родственные им хлораминны, под чьим названием известны их важнейшие представители (напр., хлорамин Б). В связи с этим Х. описываются в ст. Хлораминны.

ХЛОРАМИНЫ — хлорпроизводные аммиака или органич. аминсоединений, в к-рых атом хлора непосредственно соединен с атомом азота.

К неорганич. Х. относятся: монохлорамин NH_2Cl — бесцветная маслообразная жидкость с резким запахом, т. пл. —66°; дихлорамин NHCl_2 — не выделен в свободном состоянии; треххлористый азот NCl_3 — взрывчатая жидкость с запахом хлора, т. кип. 93°. Эти соединения получают действием разб. хлорноватистой к-ты на аммиак.

К органич. Х. относятся соединения общей ф-лы RNHCl или RNCl_2 , где $\text{R} = \text{Alk}$. К хорошо изученным органич. Х. относятся: N-хлорметиламин CH_3NHCl — жидкость, разлагающаяся при перегонке; N-хлордиметиламин $(\text{CH}_3)_2\text{NCl}$ — жидкость, т. кип. 46°; N,N-дихлорметиламин CH_3NCl_2 — жидкость, т. кип. 58—60°; N,N-дихлорэтиламин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCl}_2$ — жидкость, т. кип. 91°; N-хлордиэтиламин $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCl}$ — жидкость, т. кип. 91°. Органич. Х. получают действием Cl_2 или HClO на органич. амины и их соли.

Х. — сильные окислители и хлорирующие агенты, обладают резким запахом, раздражающим слизистые оболочки. При действии влаги Х. разлагаются на исходный амин и хлорноватистую к-ту:



Р-ры Х. в органич. растворителях (бензол, эфир, сероуглерод) при хранении в темноте довольно устойчивы.

Х. применяют в препаративной химии как окислители и хлорирующие агенты, находят применение в технике, напр. в текстильной пром-сти, как отбеливающие средства.

К. Х. обычно относят также хлорамиды и дихлорамиды органич. карбоновых и сульфокислот общей ф-лы $RCONHCl$ и RSO_2NHCl или $RCONCl_2$ и RSO_2NCl_2 , где R —Alk или Ar. Хлорамиды карбоновых к-т являются важными промежуточными продуктами при получении первичных алифатич. или ароматич. аминов по *Гофмана реакции*.

Широкое применение в практике находят хлорамиды ароматич. сульфокислот, важнейшим из к-рых является хлорамин Б — N -хлорбензол-сульфамиднатрий тригидрат $C_6H_5SO_2NNaCl \cdot 3H_2O$, мол. в. 267,68 — желтоватый кристаллич. порошок со слабым запахом хлора; растворим в воде и спирте, мало растворим в эфире и хлороформе; содержит 25—29% активного хлора. При прибавлении к водному р-ру хлорамина Б. р-ра KJ и хлороформа последний окрашивается выделившимся J_2 в фиолетовый цвет. Количественно хлорамин Б. определяют иодометрически. Промышленный способ получения хлорамина Б. состоит в обработке бензола хлорсульфоновой к-той; полученный бензолсульфохлорид действием аммиака превращают в бензолсульфамид, последний с гипохлоритом натрия образует хлорамин Б.

Хлорамин Б. применяют для лечения инфицированных ран, для обезвреживания попавших на кожу нарывных отравляющих веществ, дезинфекции предметов ухода за инфекционными больными и др.

Для этого же применяют хлорамин Т — N -хлортолуолсульфамиднатрий $C_6H_4(CH_3)SO_2NNaCl \cdot 3H_2O$, получаемый из p -толуолсульфохлорида — отхода произ-ва сахара. См. также *Пантоцид*.

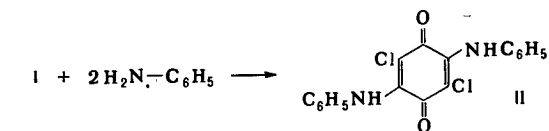
Лит.: Ч и ч и б а б и н А. Е., Основные начала органической химии, 7 изд., т. 1, М., 1963; Н е н и ц е с к у К. Д., Органическая химия, пер. с русм., т. 1, М., 1962; Государственная фармакология СССР, 9 изд., М., 1961; М а ш к о в с к и й М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960. В. А. Засосов.

ХЛОРАМФЕНИКОЛ (хлоромипетин) — антибиотик, см. *Левомипетин*.

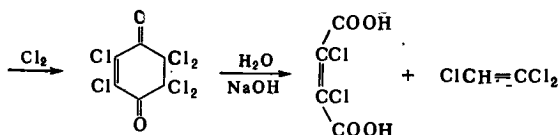
ХЛОРАНГИДРИДЫ МЕНШУТКИНА — дихлоралкил- и дихлорарилфосфиты $ROPCl_2$, см. *Хлоралкил(арил)фосфиты*.

ХЛОРАНИЛ (2,3,5,6-тетрахлор- n -бензохинон) $C_6O_2Cl_4(I)$, мол. в. 245,89 — золотисто-желтые листочки (из уксусной к-ты, толуола) или призмы (из бензола); т. пл. 290° (в запаянной трубке), при осторожном нагревании сублимируется без плавления; нерастворим в воде и холодном лигровине, умеренно растворим в эфире, горячем спирте, хлороформе, сероуглероде.

Х. легко восстанавливается в тетрахлордигидрохинон при действии SO_2 или HJ и P ; стабилен к окисляющим агентам, сам действует как окислитель; атомы Cl в положениях 2 и 5 легко обмениваются на OH , OC_6H_5 , NH_2 , $NHAg$, NO_2 , CN и SO_3H - группы, напр.:



При действии хлора на Х. образуются дихлормалеино-вая к-та и трихлорэтилен:



Х. получают хлорированием фенола или анилина в серной к-те. Его применяют как полупродукт в произ-ве красителей; так, осернением (II) получают гелиндоновый коричнево-красный; другие производные Х. используют для получения диоксаниновых красителей. В красильном произ-ве Х. применяют как окислитель; в США Х. используют как инсектицид; ЛД₅₀ 0,04 г/кг (для белых крыс).

Лит.: В о р о ж ц о в Н. Н., Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, 4 изд., М., 1955, с. 214; К и р к, в. 11, N. Y., 1953, p. 412; U l l m a n n, 3 Aufl., Bd 4, München—B., 1962, S. 270. Л. С. Поваров.

ХЛОРАНИЛОВАЯ КИСЛОТА (2,5-дихлор-3,6-диокси-1,4-бензохинон), мол. в. 208,99 — оранжево-красные или бурые блестящие пластинки или иголки; в воде мало растворима, водный р-р окрашен в интенсивно-красный или фиолетовый цвет; растворяется в этиловом спирте (лучше при нагревании), ацетоне, эфире, уксусной к-те, в щелочах; не растворяется в хлороформе, бензоле, бензине. Х. к. — сильная двухосновная к-та. Соединения щелочных металлов с Х. к. растворимы в воде, хлоранилаты Ca , Sr , Ba , Zr и др. мало растворимы в воде. Х. к. применяют в аналитич. химии для определения Ca , Sr , Ba , Zn , Zr , Mo .

Х. к. позволяет определять кальций в растениях, сыворотке крови, морской воде и др. объектах; цирконий, молибден — в сталях и сплавах. Кроме Х. к., в аналитич. химии нашли применение некоторые ее соли: хлоранилат бария — для определения сульфатов (определение серы можно проводить в органич. соединениях, биологич. материалах, почвенных вытяжках), хлоранилат стронция — для определения фторидов, хлоранилат цинка — для определения сульфид-ионов, хлоранилат серебра (ртути) — для определения тиосульфат-ионов.

Лит.: С е и д е л Е. В., Колориметрические методы определения следов металлов, пер. с англ., М., 1964. И. П. Ефимов.

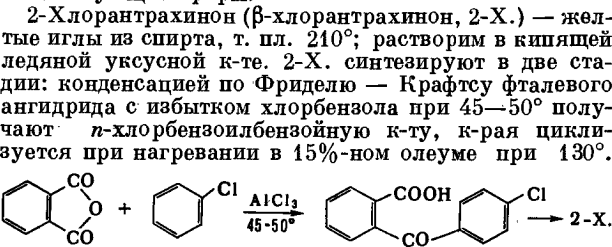
ХЛОРАНТРАХИНОНЫ — промежуточные продукты синтеза антрахиноновых красителей. 1-Хлорантрахинон (α -хлорантрахинон, 1-Х.), $C_{14}H_7ClO_2$, мол. в. 242,65 — желтые иглы, т. пл. 162° ; растворим в бензоле, ледяной уксусной к-те. Получают из 1-сульфокислоты антрахинона, растворенной в 4%-ной HCl в присутствии NH_4Cl действием р-ра $NaClO_3$ при $96-98^\circ$ (выход 97%). Хлор в α -положении подвижен и при нуклеофильном замещении легко обменивается, напр. на NH_2 при действии NH_3 под давлением и др. способами. С $RONa$ образует соответствующие эфиры.

2-Хлорантрахинон (β -хлорантрахинон, 2-Х.) — желтые иглы из спирта, т. пл. 210° ; растворим в кипящей ледяной уксусной к-те. 2-Х. синтезируют в две стадии: конденсацией по Фриделю — Крафту фталевого ангидрида с избытком хлорбензола при $45-50^\circ$ получают n -хлорбензоилбензойную к-ту, к-рая циклизуется при нагревании в 15%-ном олеуме при 130° .

В положении 2 хлор менее подвижен, чем в положении 1. В пром-сти 2-Х. используют гл. обр. для произ-ва 2-аминоантрахинона, нагреванием при $200-215^\circ$ с NH_3 и мышьяковой к-той (выход 87%).

1,5-Дихлорантрахинон $C_{14}H_6Cl_2O_2$, мол. в. 277,09 — желтые иглы из уксусной к-ты, т. пл. 245° ; растворим в нитробензоле, анизоле; его оксим, т. пл. 252° .

1,8-Дихлорантрахинон — бледно-желтые иглы, т. пл. $202-203^\circ$; растворим в нитробензоле, горячем



В положении 2 хлор менее подвижен, чем в положении 1. В пром-сти 2-Х. используют гл. обр. для произ-ва 2-аминоантрахинона, нагреванием при $200-215^\circ$ с NH_3 и мышьяковой к-той (выход 87%).

1,5-Дихлорантрахинон $C_{14}H_6Cl_2O_2$, мол. в. 277,09 — желтые иглы из уксусной к-ты, т. пл. 245° ; растворим в нитробензоле, анизоле; его оксим, т. пл. 252° .

1,8-Дихлорантрахинон — бледно-желтые иглы, т. пл. $202-203^\circ$; растворим в нитробензоле, горячем

толуоле; раствор в конц. H_2SO_4 — желтого цвета. Оба изомера получают из соответствующих дисульфокислот аналогично 1-X. Они вступают в те же реакции, как и 1-X. Иногда 1,5-X. и 1,8-X. получают совместно, из смеси соответствующих дисульфокислот антрахинона. При действии *n*-толуидина на смесь обоих изомеров образуется смесь 1,5- и 1,8- (*n*-толуидино)-антрахинонов, к-рые применяют для получения сигнального фиолетового дыма.

1,4,5,8-Тетрахлорантрахинон $C_{14}H_4O_2Cl_4$, мол. в. 345,97 — желтые иглы из ледяной уксусной к-ты или нитробензола, т. пл. 341—342°; раствор в конц. H_2SO_4 — желтый; тетрахлорантрахинон получают хлорированием смеси дихлорантрахинонов.

Из X. получают различные *антримиды*, используемые для синтеза многих прочных кубовых красителей.

Лит.: Воронцов Н. Н., Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, 4 изд., М., 1955; Коган Н. М., Химия красителей, 3 изд., М., 1956; Венкгарман К., Химия синтетических красителей, пер. с англ., т. 2, Л., 1957. С. Н. Буренко.

ХЛОРАЦЕТОФЕНОН $C_6H_5COCH_2Cl$, мол. в. 154,6 — бесцветные кристаллы, т. пл. 59°, т. кип. 244—245° (760 мм рт. ст.), давление пара 0,013 мм рт. ст. (20°), макс. концентрация 0,11 мг/л (20°) и 0,03 мг/л (0°). X. плохо растворим в воде, хорошо растворим в органич. растворителях и нек-рых ОВ (фосгене, хлорциане). X. гидролитически устойчив, может перегоняться с паром; на холоде не гидролизует даже водными р-рами щелочей. X. энергично взаимодействует со спиртовыми р-рами Na_2S с образованием дифенацисульфида ($C_6H_5COCH_2$)₂S. X. получают гл. обр. при взаимодействии бензола с хлорацетилхлоридом $ClCH_2COCl$ (в присутствии $AlCl_3$) или с уксусным ангидридом с последующим хлорированием. X. — одно из наиболее мощных слезоточивых веществ (лакриматоров); его минимальная концентрация 0,0001 мг/л, непереносимая (при двухминутной экспозиции) 0,002 мг/л. Надежной защитой от X. является противогаз.

Лит. см. при ст. Отраваляющие вещества.

ХЛОРАЦИЗИН [хлоргидрат 2-хлор-10-(3'-диэтилфентиазина) $C_{19}H_{22}N_2OS \cdot HCl$, мол. в. 362,92 — бесцветные кристаллы, т. пл. 169—170°; легко растворим в воде, растворим при нагревании в спирте, нерастворим в эфире и бензоле. Водные р-ры X. разлагаются на свету и приобретают красную окраску. Количественно X. определяют алкаиметрич. титрованием по фенолфталеину. Получают X. ацилированием 2-хлорфентиазина хлорангидридом β-хлорпропионовой к-ты с последующим взаимодействием 10-(β-хлорпропионил)-2-хлорфентиазина с диэтиламином и превращением основания в хлоргидрат X. По своему химич. строению X. близок к *аминазину*, однако, в отличие от последнего, не оказывает нейроплегич. действия, а стимулирует деятельность центральной нервной системы. Применяют X. для лечения стенокардии и аритмии сердца.

Лит.: Журавлев С. В., Гриценко А. Н., Ж. общ. химии, 1956, 26, вып. 12, 3385. Р. Г. Глушков.

ХЛОРБЕНЗАЛЬДЕГИДЫ C_6H_5CHO , мол. в. 140,57 — известны все три изомера; их физич. константы приведены в таблице.

Изомеры	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Т. пл., °C п-нитрофенил- гидразона
орто-X.	11	213	249
мета-X.	17	214	216
пара-X.	47	214	218

X. нерастворимы в воде, растворимы в спирте, эфире, ацетоне, бензоле. Наличие атомов хлора в ароматич. кольце повышает характерную электрофильную активность альдегидной группы. С другой стороны, влияние альдегидной группы у орто- и пара-X. повышает подвижность атомов хлора по отношению к нуклеофильным реагентам.

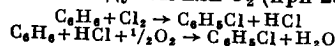
Наиболее распространенными методами синтеза X. являются: гидролиз хлорзамещенных бензилиденхлоридов, взаимодействие хлорзамещенных бензилгалогенидов с уретропином, окисление хлортолуолов и хлорбензилхлоридов, диазотирование аминобензальдегидов (см. Гатермана — Коха реакция, Зандмейера реакция, Мак-Фаддена — Стивенса реакция, Розенмунда реакция, Соммле реакция, Стефена реакция).

Применяют X. в органич. синтезе, напр. для получения красителей триарилметанового ряда, лекарственных веществ.

Лит.: Houben-Weyl, 4 Aufl., Bd 7, Tl 1, Stuttgart, 1954. Н. П. Гамбарян.

ХЛОРБЕНЗОЛ C_6H_5Cl , мол. в. 112,557 — бесцветная жидкость с характерным запахом; т. пл. —45,58°, т. кип. 131,687°, 49,7°/40 мм; d_4^{20} 1,11172; d_4^{25} 1,10630; n_D^{20} 1,52748, n_D^{25} 1,52481; плохо растворим в воде: 0,0488 г в 100 г H_2O (30°); смешивается с органич. растворителями, с водой образует азеотроп (т. кип. 90,2°, 71,6 вес. % X.), давление пара 8,7 мм рт. ст. (20°); теплота парообразования (т. кип.) 8,73 ккал/моль; т. всп. 29,4° (в закрытой чашке); пределы взрываемости паров в воздухе 1,35—7,05 об. %; токсичен, предельно допустимая концентрация паров в воздухе 0,05 мг/л; дипольный момент 1,56 D.

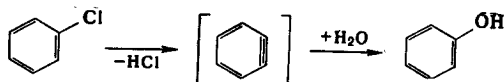
В пром-сти X. получают каталитич. хлорированием бензола в жидкой фазе (75—85°, металлич. железо) или смесью HCl с воздухом или O_2 (при 250°, $CuCl_2$):



Реакции электрофильного замещения X. идут медленно и требуют жестких условий. Замещающие группы при этом вступают преим. в *n*-положение; в таблице показан относительный выход продуктов замещения X.

Тип реакции	Количество изомера, %		
	<i>n</i> -	<i>o</i> -	<i>m</i> -
Хлорирование	55,0	39,0	6,0
Бромирование	87,2	11,2	1,6
Нитрование	69,9	30,1	0,0
Сульфирование	100,0	0,0	0,0

Хлор в X. может быть замещен другими функциональными группами: так, NH_2 при 180—200° в присутствии меди или KNH_2 в жидком аммиаке превращают X. в анилин; взаимодействием с Mg в эфире X. дает фенилмагнийхлорид, с Li — фениллитий и т. д. Важное практич. значение имеет гидролиз X., лежащий в основе одного из технич. способов получения фенола. Гидролиз проводят либо 6—10%-ным водным р-ром $NaOH$ (300—350°, 150—250 атм.), в присутствии Si , либо водяным паром (450—500°, Al_2O_3 и др.). Реакция идет через стадию образования *дегидробензола*:

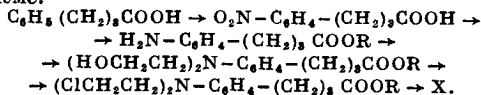


X. и нек-рые его производные используют как исходные и промежуточные продукты в органич. синтезе, напр. в произ-ве ДДТ.

В. Н. Фросин.

ХЛОРБУТИН [хлорамбутил, лейкоран, *n*-N-(ди-β-хлорэтил)-аминофенилмасляная кислота], мол. в. 304,23, $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ — бесцветный кристаллический порошок со слабым запахом; т. пл. 63,5—66,5°; легко растворим в спирте, хлороформе и эфире, практически нерастворим в воде. При нагревании X. с ZnCl_2 до 250° выделяются пары, которые окрашивают бумажку, смоченную 20%-ным р-ром пиридина и нитропруссида натрия, в синий цвет.

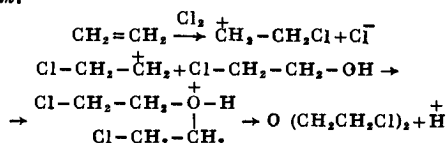
Количественно X. определяют нагреванием с избытком AgNO_3 и титрованием остатка последнего NH_4CNS . X. может быть получен из γ-фенилмасляной к-ты по схеме:



X. оказывает угнетающее действие на опухолевые ткани; применяют для лечения нек-рых форм лейкемии.

Лит.: Левшина К. В., Иванушкина Т. А., Сергиевская С. И., Вюл. изобретений и товарных знаков, 1965, № 18, 27; Everett J. L., Roberts J. J., Ross W. C. J., J. Chem. Soc., 1953, August, 2386. В. Г. Яшунский.

ХЛОРЕКС (β,β'-дихлордиэтиловый эфир), мол. в. 143,018, $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ — бесцветная с эфирным запахом жидкость; т. пл. —51,7°, т. кип. 178,75°/62°/10 мм; d_4^{20} 1,2192; n_D^{20} 1,4575; в 100 г воды растворяется 1,1 г X. (20°); смешивается со спиртом, эфиром, бензолом; вязкость 2,41 *спуаз* (20°); теплота парообразования 10,81 *ккал/моль* (т. кипения); теплосодержание C_p 52,8 *ккал/моль* (30°); т. всп. 85° (в открытой чашке). X. токсичен; предельно допустимая концентрация паров в воздухе 0,09 *мг/л*. В промышленности X. получают взаимодействием этилена и хлора с *этиленхлоргидрином*:



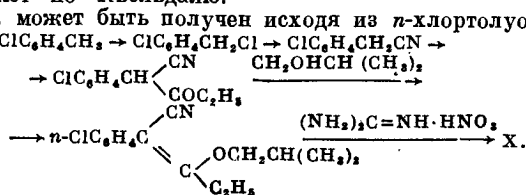
X. может быть получен также дегидратацией этиленхлоргидрина и др. способами.

X. гидролизуетс с трудом; нагреванием с NaOH X. превращается в дивиниловый эфир; с Na_2S_n он, подобно дихлорэтану, образует полисульфидные каучуки (см. *Тиокол*). X. используют как растворитель; в нефтеперерабатывающей пром-сти, напр. при депарафинизации смазочных масел и т. д.; X. обладает инсектицидными свойствами. В. Н. Фросин.

ХЛОРИДИН (дараприм, пириметамин, 2,4-диамино-5-*n*-хлорфенил-6-этилпиримидин) $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{Cl}$, мол. в. 248,71 — бесцветный кристаллич. порошок, т. пл. 236—241°, практически нерастворим в воде, мало растворим в щелочах, эфире, спирте; растворим в горячей конц. HCl и горячем хлороформе.

При добавлении к предварительно нагретому раствору X. в конц. HCl иода выпадает бурый осадок, к-рый растворяется в р-ре $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Количественно X. определяют по Кьельдалю.

X. может быть получен исходя из *n*-хлортолуола:



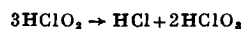
X. применяют для борьбы с малярией; хорошо переносится.

Лит.: Магидсон О. Ю., Волскова В. А., Мед. пром-сть СССР, 1957, № 12. В. Г. Яшунский.

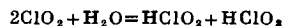
ХЛОРИДЫ МЕТАЛЛОВ — соединения хлора с металлами. См. при описании соответствующих металлов, напр. *Калия хлорид*, *Натрия хлорид*, *Вольфрама галогениды*, *Рения галогениды* и др.

ХЛОРИН — см. *Поливинилхлоридные волокна*.

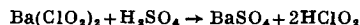
ХЛОРИСТАЯ КИСЛОТА И ХЛОРИТЫ. Хлористая кислота (X. к.) HClO_2 — одноосновная кислота, существующая только в разб. водных р-рах. Структурная формула $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}=\text{O}$. Ион ClO_2^- имеет треугольную структуру, расстояние $r(\text{Cl}-\text{O})$ 1,55 Å, угол $\text{O}-\text{Cl}-\text{O}$ 111°. Константа диссоциации X. к. в водных р-рах $1,1 \cdot 10^{-2}$ (при 18°). При хранении ее водных р-ров X. к. быстро разлагается с образованием хлористоводородной и хлорноватой к-т:



X. к. образуется наряду с хлорноватой к-той при растворении двуокиси хлора в воде:



Реакция проходит не до конца. Теплота образования $\text{HClO}_2 \cdot aq \Delta H_{298}^\circ = -13,68$ *ккал/моль*. Раствор X. к. можно получить без примеси HClO_3 растворением хлорита бария в разб. серной к-те и отделением образовавшегося осадка сульфата бария:



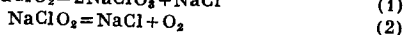
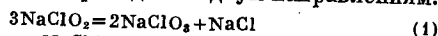
Соли X. к. — *хлориты* — образуются при взаимодействии двуокиси хлора с гидроокисями щелочных и щелочноземельных металлов. Большинство хлоритов в р-ре подвержены гидролизу, показывая слабощелочную реакцию. Хлориты в водных р-рах устойчивы, причем стойкость водных р-ров хлоритов повышается в присутствии небольших количеств свободной щелочи. Хлориты хорошо растворимы [кроме AgClO_2 и $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$, растворимость к-рых составляет 1,7 и 0,35 *г/л* при 0°]. Хлориты бесцветны или имеют слабо-желтый оттенок, исключая хлориты серебра и свинца (желтого цвета) и хлорит ртути $\text{Hg}(\text{ClO}_2)_2$ (красного цвета). По основным химич. свойствам и окислительной активности X. к. (и хлориты) занимают промежуточное положение между хлорноватистой и хлорноватой к-тами (и их солями). Хлориты характеризуются сильно выраженными окислительными свойствами только в кислой среде (в отличие от гипохлоритов). С другой стороны, хлор, KMnO_4 и нек-рые другие окислители окисляют X. к. и хлориты до хлорноватой к-ты и хлоратов. Промышленное значение имеет только хлорит натрия.

Хлорит натрия NaClO_2 известен в виде тригидрата $\text{NaClO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и безводной соли NaClO_2 , образующейся выше 37,4°. Кристаллы $\text{NaClO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ бесцветны, триклинной системы, гигроскопичны и во влажной атмосфере расплываются. Теплота образования $\text{NaClO}_2 \Delta H_{298}^\circ = -72,65$ *ккал/моль*. При обычной темп-ре в закрытой таре безводный NaClO_2 стабилен, выше 100° начинает разлагаться с образованием хлората и хлорида. При 180—200° разложение становится бурным, вплоть до взрыва и идет в значительной степени до хлорида и кислорода.

NaClO_2 хорошо растворим в воде; растворимость (%): 34 (5°), 40,5 (20°), 46 (30°), 50,7 (40°), 53,7 (50°), 55 (60°).

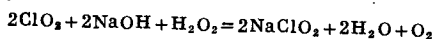
При обычной темп-ре в отсутствии света р-ры NaClO_2 концентрации 1 *моль/л* стабильны при нагревании почти до кипения. Конц. р-ры при нагревании разлагаются и тем больше, чем выше концентрация и

температура. Разложение проходит по двум направлениям:



Константы скорости этих реакций соответственно равны: $1,6 \cdot 10^{-7}$ и $0,2 \cdot 10^{-8}$ при 83° ; $0,65 \cdot 10^{-6}$ и $1,2 \cdot 10^{-7}$ при 103° . Небольшой избыток NaOH увеличивает стойкость р-ров NaClO_2 при нагревании; следы тяжелых металлов способствуют разложению. При подкислении р-ров NaClO_2 происходит разложение с образованием ClO_2 и Cl_2 . С хлором NaClO_2 реагирует в растворе с образованием ClO_2 и NaCl . Гипохлорит натрия взаимодействует с NaClO_2 с образованием хлората и хлорида натрия. Окислительно-восстановительный потенциал окисления NaClO_2 в NaClO_3 равен 0,35 в.

Прямой синтез NaClO_2 не удается. В лабораторных условиях NaClO_2 получается обменной реакцией предварительно полученных р-ров $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$ и Na_2SO_4 или р-ров $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$ и Na_2CO_3 , либо $\text{Zn}(\text{ClO}_2)_2$ и NaOH. В большом масштабе NaClO_2 получают по реакции:



Вместо щелочи и перекиси водорода можно применять р-р Na_2O_2 . Предлагают также получать NaClO_2 из двуокиси хлора и амальгамы натрия или двуокиси хлора, окиси свинца и едкого натра. Полученный тем или иным методом р-р NaClO_2 упаривают под глубоким вакуумом; при охлаждении выпадают кристаллы. Технич. хлорит натрия содержит 70—90% NaClO_2 и примеси хлората, хлорида и карбоната натрия и др. Для получения продукта с меньшим количеством примесей технич. NaClO_2 перекристаллизовывают.

NaClO_2 токсичен, действует на кровь аналогично NaClO_3 . Хлорит натрия взрывоопасен, особенно в присутствии примесей органических веществ, каучука, серы и др., с которыми он взрывает при ударе, трении, попадании искры. Ткани и бумага, пропитанные NaClO_2 , легко воспламеняются после высыхания.

NaClO_2 применяют для получения в небольшом масштабе двуокиси хлора для разных целей (см. Хлора окислы), а также непосредственно как окислитель для отбеливания тканей, в целлюлозно-бумажной промышленности, для обеззараживания и дезодорации воды и т. д. Преимуществом применения NaClO_2 перед гипохлоритом кальция является более полное и мягкое белящее действие, стойкость при хранении, более простая схема беления — не нужна щелочная варка и упрощается проблема сточных вод.

Лит.: Биллигер Ж., Промышленный электролиз водных растворов, пер. с нем., М., 1959; Чернышев А. С. [и др.], Усп. химии, 1956, 25, вып. 1, 91; Шеголь Ш. Е., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 5, 680; Taylor M. C. [и о.], Industr. and Engng. Chem., 1940, 32, № 7, 899; Kirk, v. 5, 2 ed., N. Y., 1964. С. С. Шрайбман, И. Г. Корженяк.

ХЛОРИСТЫЙ ВОДОРОД HCl — соединение хлора с водородом. Подробнее см. Соляная кислота.

ХЛОРИСТЫЙ МЕТИЛ CH_3Cl — бесцветный газ; т. пл. $-97,72^\circ$, т. кип. $-24,1^\circ$; $d_4^{20} 0,992$; плотн. по воздуху 1,785; хорошо растворим в метиловом и этиловом спиртах, плохо — в воде. С воздухом в пределах 8,2—19,7% образует взрывоопасные смеси. Х. м. образуется при нагревании метанола с хлористым водородом в автоклаве под давлением: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$. В промышленности Х. м. получают хлорированием метана наряду с хлористым метилом и хлороформом. Х. м. обладает типичными для алкилгалогенидов свойствами; его применяют гл. обр. для метилирования при получении нек-рых красителей, силиконовых каучуков и др. Х. м. обладает слабым наркотич. действием.

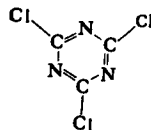
Лит. см. ст. Хлористый метил. Р. Н. Стерлин.

ХЛОРИСТЫЙ МЕТИЛЕН CH_2Cl_2 — бесцветная

жидкость; т. пл. $-96,5^\circ$, т. кип. 40° ; $d_4^{20} 1,3255$; $n_D^{20} 1,4337$; теплота плавления $1,100 \text{ ккал/моль}$; теплоскоп. $24,11 \text{ ккал/град}\cdot\text{моль}$ ($19,3^\circ$); $t_{\text{кр.т.}} 237 \pm 2^\circ$; $p_{\text{кр.т.}} 60,9 \text{ атм}$; электропроводность $4,3 \cdot 10^{-11} \text{ ом}^{-1}$ (25°); хорошо растворим в органич. растворителях, плохо в воде: $1,32 \text{ г}$ в 100 г (25°); азеотропная смесь с водой, т. кип. $38,1^\circ$ (98,5% Х. м.). Х. м. получают хлорированием метана; может быть получен также восстановлением хлороформа. Х. м. прекрасный растворитель поливинилхлорида, хлоркаучуков, полистирола и др.; в смеси со спиртом его используют в произ-ве ацетатной киноплёнки; основной растворитель при получении ацетата целлюлозы. Х. м. обладает заметным наркотич. действием.

Лит.: Вайсбергер А. [и др.], Органические растворители, пер. с англ., М., 1958; Химические реактивы и препараты, М.—Л., 1953. Р. Н. Стерлин.

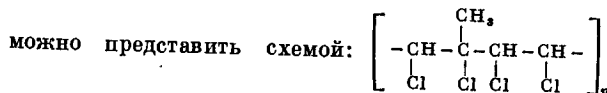
ХЛОРИСТЫЙ ЦИАНУР (2,4,6-трихлор-1,3,5-триазин), мол. в. 184,5 — хлорангидрид циануровой к-ты; монокрист. бесцветные кристаллы со слабым запахом; т. пл. 146° , т. кип. $190^\circ/720 \text{ мм}$; плотн. $1,320 \text{ г/см}^3$; теплота образования 108 ккал/моль ($p = \text{const}$), теплота сгорания 293 ккал/моль ($p = \text{const}$), теплота испарения $11,3 \text{ ккал/моль}$; давление пара (в мм рт. ст.): $0,78$ (52°), $26,2$ (114°), 107 (135°), 189 (146°), 441 (175°), 720 (190°), 764 (194°). Х. ц. растворим в бензоле, эфире, диоксане, четыреххлористом углероде, очень хорошо — в ацетоне и хлороформе, нерастворим в холодной воде.



В технике Х. ц. получают циклич. тримеризацией хлорциана (см. Галогеноцианы): а) в органич. растворителях при охлаждении в присутствии AlCl_3 ; б) в газовой фазе над углем (со следами металлов второй группы) при $200\text{—}500^\circ$. Х. ц. легко гидролизруется при нагревании с р-ром щелочи, реагирует со спиртами, меркаптанами, фенолами, аммиаком, первичными и вторичными аминами, с ароматич. углеводородами (по Фриделю — Крафтсу). С аминосоединениями Х. ц. образует яркие, т. наз. *проценовые красители*. С производными стильбена Х. ц. дает отбеливающие вещества (бланкофоры), с этиленимином — триэтиленмеламин, используемый как гидрофобное покрытие в текстильной промышленности, с формальдегидом — смолы меламино-формальдегидные. Серосодержащие производные Х. ц. используют как антиоксиданты, пластификаторы, ускорители вулканизации; Х. ц. находит также применение в синтезе нек-рых фунгицидов, гербицидов, инсектицидов и лекарственных веществ.

Н. А. Шиллер.

ХЛОРКАУЧУК — продукт хлорирования натурального или синтетич. каучуков. В основном находит применение хлорированный натуральный каучук (НК). Последний получают, пропуская сухой хлор в 3—7%-ный р-р НК в растворителях, к-рые сами не хлорируются (CCl_4 , дихлорэтан, гексахлорэтан), при температуре кипения растворителя. В результате хлорирования могут быть получены каучуки с различным содержанием хлора. Полностью хлорированный НК имеет состав $(\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_4)_n$; он должен содержать 68,2% хлора. Структуру такого хлорированного НК



Свойства хлорированного НК зависят от содержания в нем хлора. При 40%-ном содержании хлора Х. мягок, тягуч и неустойчив; при 50—54%-ном — тверд, но малоустойчив; при большем содержании хлора —

твёрд и устойчив. Получение каучука с содержанием хлора выше 65% затруднительно.

Хлорированный НК выпускается в промышленном масштабе под маркой «аллопрен» (Англия); содержит 65% хлора, плотн. $\sim 1,6 \text{ г/см}^3$, мол. в. не менее 5000, т. разлож. $180-200^\circ$, уд. объемное электрич. сопротивление $5 \cdot 10^{12} \text{ ом}\cdot\text{см}$, диэлектрич. проницаемость 4,5. Аллопрен не имеет запаха, бесцветен, нетоксичен, негорюч. Растворяется в ароматич. и хлорированных углеводородах, лучше всего в скиндоле, эфирах, кетонах (кроме ацетона), растительных маслах и животных жирах; не растворяется в воде, спиртах, минеральных маслах; стоек к действию минеральных к-т (серной, соляной), щелочей (до 20%), солей (углекислому натрию, хлористому натрию) и др. Без пластификатора аллопрен представляет собой хрупкий продукт. Для получения из него прочных эластичных пленок применяют различные пластификаторы: дибутилфталат, трибутил- и трикрезилфосфат, дибутилсебацинат и др.

Аллопрен широко применяют в основном в виде р-ров — клеев для крепления резины к металлам, лаки, краски.

Галогенированные синтетич. каучуки применяют мало. Известен хлорированный *бутадиен-стирольный* каучук с содержанием хлора 55–62%; по термостойкости и стойкости к действию щелочей он уступает хлорированному НК. Используется для приготовления клеев для крепления резины к металлам и защитных покрытий.

Хлоропеновый каучук легко хлорируется до содержания хлора 68%, что почти отвечает теоретич. содержанию хлора в продукте присоединения, к-рый имеет формулу $(\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_5)_x$. Выпускается под маркой хлорированный наирит (СССР). Содержание хлора 63–65%. Растворим в ароматич. и хлорированных углеводородах, этилацетате; нерастворим в воде, спирте. Применяют для приготовления клеев для крепления резины к металлам.

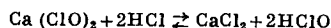
На основе *бутилкаучука* может быть также получен хлорбутилкаучук. Хлорирование производится в р-ре бутилкаучука прямым действием хлора или хлорирующих агентов при повышенных темп-рах. Оптимальное содержание хлора 1,2%. Известен промышленный тип хлорбутилкаучука НТ-1066. Хлорбутилкаучук по сравнению с бутилкаучуком имеет лучшую совместимость с другими каучуками и, прежде всего, с натуральным и бутадиен-стирольным, а также повышенную адгезию к металлам.

А. К. Никитин.

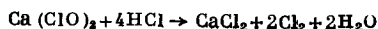
ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЕ — см. Блана реакция.

ХЛОРНАЯ ИЗВЕСТЬ — сложный комплекс соединений гипохлорита, хлорида и гидроокиси кальция, продукт хлорирования сухой гидроокиси кальция. Х. и. представляет собой зернистый белый порошок, в зависимости от состава более или менее гигроскопичный. Фазовый состав Х. и. колеблется в зависимости от условий образования и точно до сих пор не установлен. Будучи связанными между собой в комплексные соли, компоненты Х. и. не проявляют нек-рых присущих им индивидуальных свойств. Основные составляющие Х. и.: $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$, $3\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а также $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Вода растворяет основные компоненты Х. и., за исключением $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Осветленный водный р-р по свойствам идентичен р-ру гипохлорита кальция. При взаимодействии со стехиометрич. количеством кислоты Х. и. образует хлорноватистую к-ту:



Избыток кислоты приводит к образованию хлора:



Количество хлора, выделяющегося при взаимодействии с к-той, т. наз. «активного хлора», является условным выражением окислительной способности Х. и. Содержание «активного» хлора в Х. и. составляет 30–38%. Х. и. является сильным окислителем и переводит закисы металлов и их соли в соответствующие окисные соединения. Х. и. проявляет отбеливающие и дезинфицирующие свойства. С органич. веществами сухая Х. и. реагирует бурно, со вспышкой. Из-за распада гипохлорита кальция Х. и. весьма неустойчива. Распад усиливается с повышением влажности и темп-ры, при освещении, а также в присутствии тяжелых металлов. Среди возможных путей разложения гипохлоритов у Х. и. преобладает ксиро-родный распад (см. *Хлорноватистая кислота и гипохлориты*). При хранении в негерметичной таре рядовая Х. и. с влажностью $\sim 10\%$ теряет почти весь «активный» хлор в течение года, а при темп-ре $40-45^\circ$ — за 2 месяца. Х. и. с содержанием влаги менее 2% более устойчива и может использоваться в тропич. условиях; потери «активного» хлора при правильном хранении такого продукта не превышают 5% за 3 года.

Х. и. получают хлорированием сухой гидроокиси кальция — извести-пушонки. Процесс ведут в механич. полочных камерах разбавленным (30–60%-ным) хлором. Образующаяся вода частично удаляется с отходящими газами. Сушка Х. и. может быть осуществлена при $150-200^\circ$ либо под вакуумом при $60-70^\circ$. Хлорированием пушонки во взвешенном состоянии можно получить продукт с пониженной влажностью. Х. и. применяют для отбеливания тканей и целлюлозы, в нек-рых химич. произ-вах как окислитель, а также для обезвреживания воды, дезинфекции и дегазации.

Лит.: Общая химическая технология, т. 1, М.—Л., 1952; Позин М. Е., Технология минеральных солей, 2 изд., Л., 1961; Ремиз Г., Курс неорганической химии, пер. с нем., т. 1, М., 1963.

В. Г. Рабеский.

ХЛОРНАЯ КИСЛОТА И ПЕРХЛОРАТЫ. Хлорная кислота (X. к.) HClO_4 — безводная, бесцветная, дымящая на воздухе гигроскопич. жидкость. Как в жидком состоянии, так и в состоянии пара безводная Х. к. содержит преим. мономерные молекулы, что объясняет низкую вязкость (меньше, чем у воды) и высокую летучесть. Молекула Х. к. представляет собой тригональную пирамиду с атомом Cl в вершине ее и с атомами O в вершинах правильной треугольной, служащего основанием пирамиды. Группа OH лежит на продолжении высоты пирамиды, причем положение атома водорода не установлено.

Параметры молекулы $\text{H}-\text{O}-\text{Cl} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$: длины связей

$$r(\text{Cl}=\text{O}) \quad 1,42 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad r(\text{Cl}-\text{O}) \quad 1,64 \pm 0,02 \text{ \AA},$$

угол $\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \nearrow \text{O} \searrow \text{O} \end{smallmatrix} \quad 100^\circ \pm 2^\circ$. Известны следующие гидраты

Х. к.: твердый $(\text{HClO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, диморфен, точка перехода — 100° ; $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, т. пл. $+49,9^\circ$, тоже диморфен, точка перехода — $24,9^\circ$; $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, т. пл. — $17,8^\circ$; $\text{HClO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, т. пл. — $29,8^\circ$; $\text{HClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, диморфен, т. пл. α -формы — $37,0^\circ$ и β -формы — $43,2^\circ$. Теплота образования безводной Х. и. $\Delta H_{298}^\circ = -8,62 \pm 0,18 \text{ ккал/моль}$.

Кристаллы моногидрата, представляющего собой перхлорат оксония, принадлежат к ромбич. сингонии, $a = 9,065 \text{ \AA}$, $b = 5,569 \text{ \AA}$ и $c = 7,339 \text{ \AA}$. Ниже -123° ион оксония фиксирован в кристаллич. решетке $(\text{H}_3\text{O})(\text{ClO}_4)$, выше -123° он получает дополнительную степень свободы. Ион ClO_4^- представляет собой почти точно тетраэдр, расстояния $r(\text{Cl}-\text{O})$ в к-ром равны $1,42 \text{ \AA}$. Каждый ион оксония в кристаллич. решетке окружен 12 атомами кислорода.

Безводная HClO_4 термически не устойчива. Уже при комнатной темп-ре через несколько часов после приготовления Х. к. приобретает окраску (возникновение низших окислов хлора), со временем кислота темнеет и, наконец, становится непрозрачной. В этом состоянии кислота опасна: она может взорваться. Однако Х. к. может быть стабилизирована введением в нее ингибиторов. Безводная HClO_4 — легколетучее соединение, но перегонка ее при атмосферном давлении невозможна вследствие наступающего при этом разложения. Надежных данных о зависимости давления пара от темп-ры нет. По нек-рым литературным данным, зависимость P (мм рт. ст.) от темп-ры м. б. выражена ур-нием:

$$\lg P = 6,947 - \frac{1607}{T}$$

что для теплоты испарения дает $7,35 \pm 0,1$ ккал/моль и для темп-ры кипения при 760 мм рт. ст. 112° . Константа Трутона составляет 19,6.

Перегонка точно 100%-ной Х. к. дает в дистилляте $\text{HClO}_4 + \text{Cl}_2\text{O}_7$, нагревание моногидрата вызывает реакцию: $2(\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \text{HClO}_4 + \text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а нагревание дигидрата реакцию: $2(\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Следовательно, нагревание моногидрата может служить для получения безводной к-ты.

Х. к. представляет собой равновесную систему: $3\text{HClO}_4 \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2,8$ ккал. При глубоком охлаждении сдвиг равновесия вправо проявляется в такой степени, что кристаллизация HClO_4 становится практически недостижимой. В этих условиях кристаллизуется $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а при -100° замерзает вся система, как таковая, что принято считать темп-рой затвердевания Х. к. В водном р-ре Х. к. является наиболее сильной из всех известных кислот, но и в безводном состоянии она принадлежит к числу наиболее активных доноров протонов. Теплоты растворения и плотности р-ров Х. к. даны в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Теплота растворения Х. к.

Характеристика кислоты	Состав кислоты, мольн. %	Теплота растворения, ккал/моль
Безводная	100,00	$-21,15 \pm 0,04$
Моногидрат	50,00	$-7,81 \pm 0,04$
Дигидрат	33,33	$-5,43 \pm 0,04$

Максимум плотности приходится на моногидрат $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Спектры комбинационного рассеяния показывают, что Х. к. при концентрации ниже 77%

Таблица 2. Плотность растворов Х. к.

Вес. % HClO_4	Плотность, г/см ³	
	20°	50°
100,00	1,7676	1,7098
90,78	—	1,7690
75,57	1,7386	1,7023
50,50	1,4078	1,3779
27,05	1,1778	1,1574

для $[\text{ClO}_4]^-$. Это указывает на наличие в кислоте моногидрата, что подтверждает существование равновесия: $3\text{HClO}_4 \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Этим же объясняется наличие электропроводности у безводной Х. к.

Отсутствие окислительной активности при комнатной темп-ре у солей HClO_4 и у кислоты в ациформе зависит от очень высокой устойчивости иона $(\text{ClO}_4)^-$, что связано с его тетраэдрич. формой. Но в псевдоформе Х. к. является исключительно сильным окислителем.

Способы получения Х. к. основаны на электрохимич. окислении соляной к-ты с последующей дистилляцией, дающей азеотроп (содержание HClO_4 72,4%). В другом варианте метода электрохимич. окислением NaCl получают сначала NaClO_3 , затем NaClO_4 , к-рый перерабатывают в Х. к. по способу Крейдера: $\text{NaClO}_4 + \text{HCl} + \text{aq} = \text{HClO}_4 \cdot \text{aq} + \text{NaCl}$. Труднорастворимый в данной системе NaCl отделяют, а фильтрат подвергают вакуумной перегонке, получая азеотроп. Безводную к-ту получают из азеотропа, обезвоживая его посредством олеума или большого избытка H_2SO_4 , отгоняя затем в вакууме возникшую безводную Х. к.

Безводная Х. к. не получила пока значительного применения вследствие малой ее устойчивости. Но азеотроп, при низких темп-рах безопасный в обращении, нашел применение в разнообразных случаях, напр. при электрополировке металлов, в качестве катализатора процессов гидролиза и атерификации. Азеотроп применяют при мокром сожжении в органич. анализе вместо HNO_3 и H_2SO_4 или в дополнение к ним. Х. к. применяют при разложении сложных руд или минералов при выполнении анализа их, а также при выполнении количественного определения калия и рубидия.

Перхлораты. Х. к. способна образовывать различные соли (перхлораты) простых, основных и конденсированных катионов: MeClO_4 , $\text{Me}^{n+}(\text{ClO}_4)_n$, $\text{Me}^{n+}(\text{OH})(\text{ClO}_4)_{n-1}$, $(\text{Me}_2^{n+}\text{O})(\text{ClO}_4)_{2n-2}$ и др. Известны также многочисленные перхлораты азотистых оснований, напр. NH_4ClO_4 , $\text{N}_2\text{H}_5\text{ClO}_4$ и др. Перхлораты, катионы к-рых не имеют окраски, представляют собой бесцветные кристаллич. вещества. Почти все известные перхлораты очень легко растворимы в воде и способны образовывать кристаллогидраты. Исключение представляют KClO_4 , RbClO_4 , CsClO_4 и TlClO_4 .

Почти все перхлораты, за исключением указанных четырех, прекрасно растворимы также в низкомолекулярных спиртах и др. органич. растворителях (см. табл. 3). Перхлораты способны образовывать аммиакаты, комплексные соединения с пиридином, диоксаном и др. Перхлораты щелочных и щелочноземельных металлов, а также перхлорат магния могут быть получены в безводном состоянии путем осторожного нагревания в вакууме их кристаллогидратов. Из перхлоратов прочих металлов в безводном состоянии известны лишь нек-рые: AgClO_4 , $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3$ и др. Остальные перхлораты сначала плавятся в своей кристаллизационной воде, затем теряют только часть кристаллизационной воды, после чего подвергаются полному термич. разложению. Из безводных перхлоратов способен плавиться без разложения только LiClO_4 (т. пл. 236°). Остальные перхлораты щелочных и щелочноземельных металлов плавятся с одновременно идущим термич. разложением.

Таблица 3. Растворимость перхлоратов в г/100 г растворителя

Перхлораты	Растворители			
	вода	метанол	этанол	ацетон
NH_4ClO_4	24,92	6,86	1,91	2,26
LiClO_4	59,71	182,25	151,76	136,52
NaClO_4	209,50	51,35	14,70	51,74
KClO_4	2,06	0,11	0,012	0,16
RbClO_4	1,34	0,06	0,009	0,09
CsClO_4	2,00	0,09	0,011	0,15
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	99,60	51,84	23,96	42,89
$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	188,60	237,38	166,24	61,86
$\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$	309,67	212,01	180,66	150,06
$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	198,33	217,06	124,62	124,67

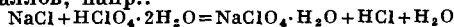
Перхлораты K^+ , Rb^+ , Cs^+ разлагаются при нагревании по ур-нию: $\text{MeClO}_4 = \text{MeCl} + 2\text{O}_2$. Разложение

перхлоратов Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} осложняется одновременно идущей реакцией $\text{Me}(\text{ClO}_4)_2 = \text{MeO} + \text{Cl}_2 + 3,5\text{O}_2$. Перхлорат магния, а также перхлораты третьей и более высоких групп периодич. системы разлагаются преим. с образованием хлора и соответствующего окисла металла. Нек-рые свойства перхлоратов даны в табл. 4.

Таблица 4. Некоторые свойства перхлоратов щелочных и щелочноземельных металлов

Перхлораты	Плотн. d_{25}^4 , г/см ³	Теплота образования ΔH_{298}° , ккал/моль	Темп-ра полиморфного превращения, °C
NH_4ClO_4	1,95	-69,54	240
LiClO_4	2,43	-89,98	—
NaClO_4	2,57	-90,68	308
KClO_4	2,52	-101,9	297
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	2,44	-134,07	—
$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	2,88	-173,94	342 и 406
$\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$	3,20	-195,0	—
$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	3,82	-205,3	284 и 360

Получение перхлоратов можно осуществлять взаимодействием 50—70%-ной HClO_4 с окисями или гидроокисями, а также с карбонатами или с хлоридами металлов, напр.:



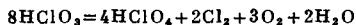
Перхлораты находят применение как окислители, в качестве источников газообразного кислорода и в нек-рых специальных случаях. В частности, перхлорат магния, известный под названием ангидрона, применяют как сильное обезвреживающее средство, лишь незначительно уступающее фосфорному ангидриду.

Лит.: Росоловский В. Я., Химия безводной хлорной кислоты, М., 1966; Зинovieв А. А., Усп. химии, 1963, 32, вып. 5, 590; Шумахер И., Перхлораты. Свойства, производство, применение, пер. с англ., М., 1963; Mascherpa G., Rev. Chim. Mineral., 1965, 2, 379—433; его же, Compt. rend. Acad. sci., 1963, 257, 3414; Wyk H. F. van, Z. anorgan. Chem., 1905, 48, 1.

А. А. Зинovieв.

ХЛОРНОВАТАЯ КИСЛОТА И ХЛОРАТЫ. Хлорноватая кислота (Х. к.) HClO_3 — сильная одноосновная кислота, существующая только в виде водных р-ров. Структурная формула $\text{H}-\text{O}-\text{Cl} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$. Ион

ClO_3^- имеет структуру треугольной пирамиды с хлором в вершине, расстояние $r(\text{Cl}-\text{O})$ 1,45 Å, угол $\text{O}-\text{Cl}-\text{O}$ 106°. Степень диссоциации при 18° 79%. Разб. р-ры Х. к., не содержащие примесей, бесцветны, стойки при хранении, не изменяются под действием света и не разлагаются при нагревании почти до кипения. Конц. р-ры Х. к. имеют желтоватую окраску. Выпариванием водного р-ра Х. к. в вакууме можно повысить ее концентрацию до 30%. При дальнейшем выпаривании начинается частичное разложение:



При концентрации Х. к. выше 40% скорость разложения резко увеличивается. В присутствии примесей Х. к. разлагается при 40°.

Плотность растворов HClO_3 при 18°

Вес, % HClO_3	Плотн., г/см ³	Вес, % HClO_3	Плотн., г/см ³
2	1,010	14	1,0856
10	1,0594	20	1,1273
		24	1,1568

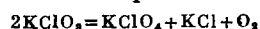
Органич. и неорганич. восстановителями Х. к. восстанавливается до HCl . Соляная и серная к-ты

разлагают Х. к. с образованием хлора и двуокиси хлора. Аммиак образует с Х. к. взрывчатую соль. Вата или бумага при соприкосновении с 40%-ной Х. к. воспламеняются.

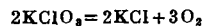
Х. к. образуется при разложении хлорноватистой к-ты и при электролизе р-ров соляной к-ты. В лабораторных условиях Х. к. получают взаимодействием эквивалентных количеств горячего р-ра хлората бария с разб. серной к-той. Можно получить Х. к. также взаимодействием р-ров KClO_3 и H_2SiF_6 или р-ров NaClO_3 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Соли Х. к., хлораты, — бесцветные кристаллы, устойчивые при обычной темп-ре, разлагающиеся при нагревании или в присутствии катализаторов с выделением кислорода. Наибольшее значение имеют хлорат калия и хлорат натрия.

Хлорат калия (хлорноватокислый калий, бертолетова соль) KClO_3 , бесцветные моноклинные кристаллы, $a = 7,047$ Å, $b = 5,585$ Å, $c = 4,647$ Å, $\alpha = 108^\circ 46'$, плотн. 2,32; т. пл. 356°. Теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -93,5$ ккал/моль. При темп-ре ок. 400° чистый KClO_3 начинает разлагаться:



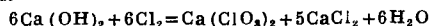
При более высокой темп-ре разложение KClO_3 ускоряется, образовавшийся KClO_4 тоже разлагается и при 550—600° реакция полностью проходит по ур-нию:



Частично имеет место разложение KClO_3 до хлора. Распад KClO_3 катализируется двуокисью марганца, окислами железа, примесью песка и др. веществами со снижением темп-ры до 200° и ниже. Ряд веществ промотирует действие катализаторов. При этих условиях разложение проходит прямо до хлорида и кислорода, минуя образование перхлората. Темп-ра взрыва химически чистого KClO_3 550—600°. С конц. соляной и серной к-тами KClO_3 реагирует с образованием хлора и двуокиси хлора. В смеси с серой, фосфором, угольной пылью и многими органич. веществами KClO_3 взрывает при ударе или толчке. При внезапном сильном нагреве может взорваться и чистый расплавленный KClO_3 .

Чистый KClO_3 мало гигроскопичен, примеси увеличивают гигроскопичность во много раз. В воде менее растворим, чем большинство других хлоратов, но обладает большим темп-рным коэфф. растворимости. Растворимость (вес. %): 3,21 (0°), 6,96 (20°), 12,1 (40°), 27,4 (80°), 35,9 (100°), 37,6 (104,2°). Насыщенный р-р кипит при 104,2°. Растворы KClO_3 нейтральны и не обладают окислительными свойствами.

В лабораторных условиях KClO_3 получают обменной реакцией KCl с конц. р-ром NaClO_3 , хлорированием р-ров KOH или K_2CO_3 , электролизом р-ра KCl . В пром-сти KClO_3 производят химич. и электрохимич. методами. По известковому методу хлорируют известковое молоко до полного прореагирования всей известн. т. обр., чтобы темп-ра конца хлорирования была 70—80°. В первой стадии процесса образуются гипохлорит и хлорид кальция, затем гипохлорит в присутствии избыточного хлора самоокисляется с образованием хлората и хлорида; суммарное ур-ние реакции:



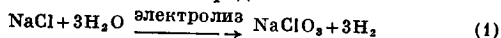
Побочной реакцией, связанной с нарушением темп-рного режима и наличием примесей в известковом молоке и хлоргазе, является разложение гипохлорита с выделением кислорода. Полученный щелок содержит небольшое количество гипохлорита кальция и растворенного хлора, к-рые обезвреживают нагревом и добавлением восстановителей; шламовые примеси отфильтровывают и прибавляют KCl для

перевода хлората кальция в хлорат калия. Электрохимич. метод произ-ва KClO_3 основан на электролизе конц. р-ра KCl в бездиафрагменных ваннах (см. при описании хлората натрия) или на обменной реакции полученного электролизом NaClO_3 с KCl .

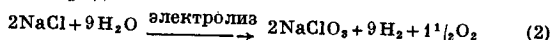
Наиболее крупными потребителями KClO_3 являются спичечная пром-сть, а также пром-сть взрывчатых веществ и пиротехника. В меньших количествах KClO_3 применяют в анилиноокрасочной и фармацевтич. пром-сти, для травления металлов, для получения хлорода и т. д.

Хлорат натрия (хлорноватокислый натрий) NaClO_3 кристаллизуется в виде кубич. кристаллов, $a=6,568 \text{ \AA}$, плотн. 2,49; т. пл. 248° ; теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -85,7 \text{ ккал/моль}$. Поведение NaClO_3 при нагревании, взаимодействие его с кислотами и др. химич. реагентами сходны с поведением KClO_3 (см. выше). Темп-ра взрыва химически чистого NaClO_3 630° , т. е. выше, чем у KClO_3 . Растворимость NaClO_3 в воде гораздо выше, чем KClO_3 , но влияние темп-ры меньше. NaClO_3 весьма гигроскопичен. Растворимость (вес. %): 44,1 (0°); 50,2 (20°); 55,8 (40°); 65,4 (80°); 69,7 (100°); 74,1 (122°). Насыщенный р-р кипит при 122° .

NaClO_3 получают электролизом р-ра NaCl в ваннах без диафрагмы с графитовыми анодами и стальными катодами при $40-30^\circ$. В процессе электролиза на анодах образуется хлор, а на катодах — щелочь, к-рые при смешении дают хлорат. Малое расстояние между электродами и выделяющийся водород благоприятствуют перемешиванию. Суммарная реакция при электролизе в слабокислой среде:



Частично имеют место побочные реакции с выделением кислорода:



а также реакции восстановления образующегося в качестве промежуточного продукта гипохлорита до хлорида. По ур-нию (2) теоретич. выход NaClO_3 всего 66,7%. Основные усовершенствования процесса электролиза заключаются в уменьшении доли реакции (2). При нейтральном и особенно щелочном электролизе значительно увеличивается доля реакции (2) и возрастает износ анодов. Прибавлением соляной к-ты поддерживают в электролите pH 6—7, что благоприятствует реакции (1). Для уменьшения катодного восстановления добавляют хромат натрия, одновременно обеспечивающий буферность среды по pH. Для уменьшения износа графитовых анодов их пропитывают льняным маслом. Последние годы применяют весьма стойкие аноды из двуокиси свинца.

NaClO_3 может быть также получен хлорированием р-ров NaOH , Na_2CO_3 или NaHCO_3 .

Применяют NaClO_3 в больших количествах как гербицид и дефолиант, для получения двуокиси хлора и перхлората натрия; в меньших количествах — как окислитель в разных процессах.

Хлорат бария (хлорноватокислый барий) $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ из водных р-ров кристаллизуется в виде моногидрата $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — бесцветных моноклинных кристаллов, плотн. 3,18. Обезвоживается моногидрат при 120° ; при 250° $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ начинает разлагаться. Плавится с разложением при $400-414^\circ$. Характер разложения и химич. свойства сходны с таковыми для KClO_3 . Теплота образования безводного $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ $\Delta H_{298}^\circ = -181,7 \text{ ккал/моль}$. Хлорат бария мало гигроскопичен. Растворимость $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ в воде выше, чем KClO_3 , и ниже, чем NaClO_3 ; растворимость (вес. %): 19,2 (0°); 26,6 (20°); 45,3 (80°); 51,5 ($105,6^\circ$ — т. кип. насыщенного р-ра).

В пром-сти хлорат бария получают химическими (напр., по обменной реакции горячего конц. р-ра BaCl_2 с твердым NaClO_3) и электрохимич. методами (электролиз подкисленного р-ра BaCl_2 в бездиафрагменных ваннах).

Хлорат кальция (хлорноватокислый кальций) $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ из водных р-ров кристаллизуется в виде дигидрата $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, образуя моноклинные или ромбич. кристаллы с т. пл. ок. 100° . При осторожном нагревании дигидрат обезвоживается при 110° . Безводный $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ весьма гигроскопичен. Теплота образования $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ $\Delta H_{298}^\circ = -168 \text{ ккал/моль}$. При нагреве хлората кальция до 290° он разлагается со взрывом. Влияние каталитич. примесей, взаимодействие с кислотами и др. химич. реагентами сходно с таковыми для KClO_3 . Растворимость X. к. в воде весьма высокая (вес. %): 48,0 ($-30,2^\circ$); 63,0 ($5,0^\circ$); 66,2 ($19,5^\circ$); 80,1 (127°). Т. кип. насыщенного р-ра 182° .

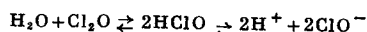
В пром-сти хлорат кальция получают в виде хлорат-хлоридных р-ров в процессах произ-ва KClO_3 известковым методом и в виде хлорат-хлорид кальция дефолианта. Р-ры $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ с уменьшенным содержанием хлоридов можно получить из NaClO_3 обменной реакцией с раствором CaCl_2 и последующим выделением NaCl при выпаривании.

Хлорат магния (хлорноватокислый магний) $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ — из водных р-ров кристаллизуется в виде гексагидрата $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, длинных игл или листочков, плотн. 1,80. При 35° гексагидрат плавится и переходит в тетрагидрат, а при 65° — в дигидрат. Безводный хлорат магния получить не удастся. При нагреве до 120° хлорат магния начинает разлагаться. Растворимость его в воде весьма значительна (вес. %): 51,5 (-20°); 53,3 (0°); 56,7 (20°); 73,7 (93°). В пром-сти хлорат магния получают в виде хлорат-хлоридного дефолианта.

Техника безопасности. Все хлораты являются физиологич. ядами: действуют на кровь, переводя гемоглобин в метгемоглобин, и вызывают распад красных кровяных телец. Острое отравление в производственных условиях возможно в исключительных случаях. Хронич. отравления могут иметь место вследствие вдыхания пыли при измельчении хлоратов и при их просеивании. Хлорат натрия менее ядовит, чем хлорат калия. Сухие хлораты огне- и взрывоопасны. Опасность во много раз увеличивается при контакте хлоратов с серой, угольной или другой органич. пылью, случайном ударе, попадании искры и т. д. Особенно взрывоопасны расплавленные хлораты. Растворы хлоратов калия и натрия опасны только при попадании на оборудование, части здания и одежду и образовании твердой пленки при высыхании.

Лит.: Шрайбман С. С., Производство бертолетовой соли и других хлоратов, М., 1938; Блин И. Ф., Хлораты и перхлоратные взрывчатые вещества, М., 1941; Биллитер Ж., Промышленный электролиз водных растворов, пер. с нем., М., 1959; Шидловский А. А., Основы пиротехники, 3 изд., М., 1964; Шрайбман С. С., Рейхфельд А. Г., Применение хлоратов калия, натрия и кальция, М.—Л., 1939. С. С. Шрайбман.

ХЛОРНОВАТАЯ КИСЛОТА И ГИПОХЛОРИТЫ. Хлорноватистая кислота (X. к.) HClO — слабая одноосновная к-та, известная лишь в р-рах. В водном р-ре X. к. имеют место равновесия:

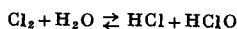


Константа равновесия $[\text{Cl}_2\text{O}]/[\text{HClO}]$ составляет $9,6 \cdot 10^{-4}$ при 0° . Константа диссоциации $3,6 \cdot 10^{-8}$ (25°). Будучи очень слабой, X. к. вытесняется из р-ров угольной к-той. Р-р X. к. может быть обогащен перегонкой; первые погоны содержат наибольшее количество X. к. Эфир, хлороформ и четыреххлористый углерод на холоду экстрагируют X. к. из водного

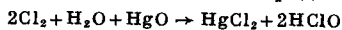
р-ра. Молекула $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$ образует угол $\approx 113^\circ$. Межатомные расстояния: $r(\text{H}-\text{O}) 0,957 \text{ \AA}$, $r(\text{O}-\text{Cl}) 1,70 \text{ \AA}$. Стандартная теплота образования газообразной Х. к.: $\Delta H_{298}^\circ = -20,831 \text{ ккал/моль}$, при 400-кратном разведении водой $\Delta H_{298}^\circ = -29,78 \text{ ккал/моль}$.

Х. к. является очень нестойкой и разлагается по трем типам: 1) хлоратный распад: $3\text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{Cl}^-$; 2) кислородный распад: $2\text{ClO}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{O}_2$; 3) хлорный распад (в присутствии хлоридов): $\text{ClO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{Cl}_2$. Увеличению скорости распада способствуют свет, повышение темп-ры. Скорость разложения в сильно кислой среде мала, максимальна при рН 6,7 и уменьшается в щелочной среде. Распад Х. к. увеличивается в присутствии окислов некоторых тяжелых металлов, напр. Fe, Ni, Co, Cu, Mn. Действие этих катализаторов подавляется присутствием солей хрома, мышьяка, свинца.

Х. к. — сильный окислитель. Окислы и соли металлов низкой степени окисления в присутствии Х. к. переходят в соединения, соответствующие высшей валентности. Х. к. реагирует с металлами, переводя Р в H_3PO_4 , S и Se в H_2SO_4 и H_2SeO_4 , Br и I в HBrO_3 и HIO_3 . Непредельные органич. соединения реагируют с Х. к. с образованием соответствующих хлоргидринов. Х. к. обесцвечивает органич. красители. Х. к. всегда образуется при взаимодействии хлора с водой:

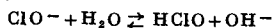


Проводя реакцию в присутствии окислов ртути или серебра, связывающих ионы хлора, можно получить раствор HClO , свободный от хлоридов:



Х. к. может быть получена насыщением воды закисью хлора. Она образуется также при окислении соляной к-ты, напр. KMnO_4 , и при обменном разложении гипохлоритов. Непосредственное применение Х. к., как таковой, затруднено ее малой стабильностью и плохой транспортабельностью. Как промежуточный продукт Х. к. имеет значение в органич. синтезе, а также играет большую роль в процессах белиения, дезинфекции и т. п.

Соли Х. к. — гипохлориты в водном р-ре гидролизуются:



Константа гидролиза при 10° составляет $0,93 \cdot 10^{-7}$, при 30° — $3,18 \cdot 10^{-7}$. В водных р-рах гипохлориты малоустойчивы. Химизм разложения и факторы, определяющие его скорость, аналогичны таковым для Х. к. При подкислении р-ров гипохлоритов образуется Х. к. В присутствии щелочи стабильность гипохлоритов повышается. Наряду с торможением спонтанного разложения гипохлоритов щелочь частично подавляет каталитич. действие соединений тяжелых металлов.

Устойчивость гипохлоритов щелочных металлов возрастает от калия к литию. KClO известен лишь в водных р-рах. Гипохлорит натрия кристаллизуется из раствора в виде $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, легко переходящего в $\text{NaClO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Известны также кристаллогидраты, содержащие 7 и 2,5 молекул воды. $\text{NaClO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ малоустойчив, при 70° разлагается со взрывом. Сушкой его под вакуумом или в токе воздуха кристаллизационная вода может быть частично удалена. Безводный NaClO образуется при смешении кристаллогидрата с водоотнимающими солями, напр. NaBO_2 , Na_3PO_4 . Гипохлорит лития более стабилен и может быть получен вакуумной сушкой р-ра. Кристаллогидрат $\text{LiClO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ весьма стабилен и выдерживает длительное хранение. Смесь LiClO и LiCl , полученная хлорированием LiOH , по устойчивости и ряду свойств аналогична хлорной

извести. Гипохлорит кальция хорошо растворим в воде и кристаллизуется из р-ров в виде $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Безводный $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ может быть получен распылительной сушкой р-ра или обезвоживанием тригидрата при атмосферном давлении. Сухая соль вполне стабильна. В присутствии влаги $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ неустойчив. Для гипохлорита кальция характерно образование малорастворимых основных солей. Наибольшее распространение имеют $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $3\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$. Из-за наличия щелочи основные соли устойчивей нейтральной. Высокой устойчивостью отличается основной гипохлорит магния, к-рый разлагается лишь выше 270° .

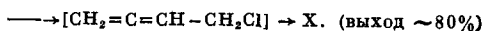
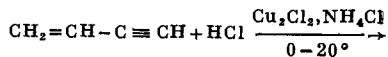
Применение гипохлоритов основано на их окислительной, отбеливающей и дезинфицирующей способностях. Р-ры NaClO и $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ применяют для отбели тканей, целлюлозы, бумаги. Р-ры NaClO используют как окислитель в цветной металлургии. $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ применяют для обеззараживания воды в бассейнах, для дезинфекционной обработки помещений и оборудования в животноводстве, а также в медицине и ветеринарии. Гипохлориты являются хорошими дегазаторами химических ОВ.

Белильные р-ры гипохлоритов готовят вблизи места потребления хлорированием р-ра NaOH или суспензии $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Отбеливающие растворы содержат обычно не более 15% активного хлора (см. *Хлорная известь*). $3\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$, содержащий до 55% активного хлора, получают хлорированием конц. суспензии извести. Выпавшие кристаллы $3\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ отделяют от маточника и сушат. Нейтральный гипохлорит кальция с содержанием активного хлора до 75% получают путем хлорирования суспензий извести или основной соли с последующим высаливанием $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ хлористым натрием, отделением и сушкой кристаллов. Продукт такого же качества получают хлорированием смеси конц. суспензии извести с р-ром NaClO , отделением выпавших кристаллов $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и их сушкой.

Лит.: Рем и Г., Курс неорганической химии, пер. с нем., т. 1, М., 1963; Позин М. Е., Технология минеральных солей, Л., 1961. Б. Г. Работский.

ХЛОРОМИЦЕТИН (хлорамфеникол) — антибиотик, см. *Левомицетин*.

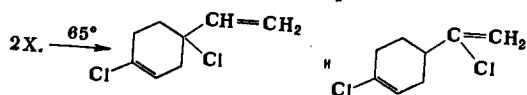
ХЛОРОПРЕН (хлорэритрен, 2-хлорбутадиен-1,3) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}_2$, мол. в. 88,54 — бесцветная жидкость; т. кип. $59,4^\circ$; $32,8^\circ/300 \text{ мм}$; $6,4^\circ/100 \text{ мм}$; $d_4^{20} 0,9585$; $n_D^{20} 1,4583$, теплота испарения 7090 ккал/моль ; теплота полимеризации $16,2 \text{ ккал/моль}$, смешивается с большинством обычных органич. растворителей. Х. — мономер для произ-ва *хлорпренового каучука*; он производится в больших масштабах из *винилацетилену*:



Промежуточно образующееся алленовое производное перегруппировывается в Х. Сырой продукт стабилизируют, прибавляя 0,5—1% приотгаллола или пирокатехина, и отделяют перегонкой от побочно образующегося 1,3-дихлорбутена-2. Х. присоединяет галогены, галогеноводороды и т. п. в основном в положении 1,4; вступает в реакции *диенового синтеза*, проявляет сильную склонность к полимеризации, к-рая происходит только по радикальному механизму. Скорость полимеризации Х. среди всех технич. диенов наибольшая, значение ее в 700 раз больше бутадиена-1,3.

Полимеризация Х. инициируется темп-рой, светом или давлением. При повышенной темп-ре циклич. димеризация может стать главным процессом, ее не

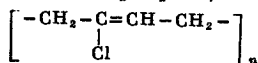
замедляют обычные стабилизаторы:



Х. токсичен, вдыхание паров вызывает угнетение центральной нервной системы, раздражает дыхательные пути. Предельно допустимая концентрация паров в воздухе 0,002 мг/л.

Лит.: Литвин О. Б., Основы технологии синтеза каучуков, 2 изд., М., 1964, с. 211—13; Вацулик П., Химия мономеров, пер. с чеш., т. 1, М., 1960, с. 572, 597, 622—626. С. Н. Буренко.

ХЛОРОПРЕНОВЫЙ КАУЧУК (наирит, неопрен, пербуна С, свитпрен) — продукт полимеризации 2-хлорбутадиена-1,3 (хлоропрена) или его сополи-



меризации с небольшим количеством другого непредельного соединения; кристаллизующийся линейный полимер, звенья которого соединены преим. в положении *транс*-1,4. Получаемый в присутствии регуляторов длины цепи — серы и тиурамдисульфида, полихлоропрен (неопрен G) имеет широкое молекулярно-весовое распределение (от 20 до 950 тыс. с максимумом между 100 и 125 тыс.). Неопрен W, получаемый в присутствии регуляторов-меркаптанов, имеет средний мол. в. 200 тыс. и более узкое молекулярно-весовое распределение, что обеспечивает лучшие рабочие характеристики и более высокую скорость кристаллизации. Нек-рые свойства Х. к. приведены ниже:

Плотность	1,23—1,25
Относительное удлинение при разрыве, %	700—900
Уд. теплоемкость, кал/г·град	0,52
Темп-ра хрупкости, °С	—34
Диэлектрич. проницаемость (1000 гц), ...	6,7
Уд. объемное электрич. сопротивление, ом·см	10 ¹²
Электрич. прочность, кВ/мм	16—24

Цвет Х. к. — янтарно-желтый или серебристо-серый. Предел прочности при разрыве ненаполненного вулканизата, содержащего MgO и ZnO, составляет 245—280 кг/см²; при повышении темп-ры прочность резко падает (от 280 до 30 кг/см² в интервале от —10 до +70°); прочность вулканизатов с усиливающими наполнителями зависит от темп-ры в меньшей степени (100 кг/см² при 80°). Газопроницаемость Х. к. в см³ газа, проникающего через образец с поперечным сечением 1 см² толщиной 1 см при разности давлений 1 атм и темп-ре 25°, составляет (×10⁻⁸): Н₂ — 10,3; О₂ — 3,00; N₂ — 0,89; СО₂ — 19,5; СН₄ — 2,5; Х. к. растворим в ароматич. (толуоле, ксилоле) и хлорированных углеводородах, нерастворим в алифатич. углеводородах, ацетоне, спиртах; вязкость р-ров в значительной степени зависит от типа растворителя. Х. к. не поддерживает горения, очень стоек к воздействию озона, солнечного света, устойчив к воздействию щелочей, большинства разб. р-ров кислот, р-ров неорганич. солей (за исключением хлорноватистокислых). Хромовая, азотная и конц. серная к-ты, хлор, перекись водорода разрушают Х. к. Полихлоропрен идентифицируют, определяя хлор, напр. сжиганием образца в бомбе Парра и осаждением хлорида азотнокислым серебром.

В пром-сти Х. к. получают эмульсионной полимеризацией хлоропрена (эмульгатор — канифольное мыло в сочетании с другими эмульгаторами, инициатор — персульфат калия). Латекс коагулируют вымораживанием на барабане, охлаждаемом изнутри рассолом, или действием электролитов с выделением Х. к. в виде зерен и формованием их в ленту с последующей сушкой. Вулканизацию каучука производят MgO,

ZnO или другими окислами поливалентных металлов. Образующиеся при сшивании эфирные связи обуславливают стойкость Х. к. к термоокислительной деградации и атмосферным воздействиям.

В рецепт вулканизационной смеси на основе Х. к. обычно входят (в вес. частях): 100 Х. к., 4 окиси магния, 5 окиси цинка, 40 наполнителя, 2 неозона D, 0,5 стеариновой к-ты, 0,5 ускорителя А-22 (для неспрена W). Введение пластификатора (дибутилсебацата, диоктилсебацата или др.) понижает точку хрупкости Х. к. до —50° и ниже.

Сополимеры хлоропрена с другими непредельными соединениями менее склонны к кристаллизации, чем полихлоропрен. Сополимеры со стиролом имеют низкие скорость и степень кристаллизации, с нитрилом акриловой к-ты — повышенную маслостойкость, с изопреном — лучшую морозостойкость (темп-ра хрупкости на 10—15° ниже, чем у полихлоропрена).

Х. к. применяют для наружной обкладки кабелей (вместо свинца), для изоляции проводов, производства ремней, транспортных лент, прокладок, шлангов, для обрешивания валов в бумажной и текстильной пром-сти, для произ-ва подметок и каблук. Растет применение Х. к. как антикоррозионного покрытия для защиты химич. аппаратуры, гребных валов и т. п. Широко применяют клей из полихлоропрена. Перспективным является использование Х. к. в шинной пром-сти благодаря высокому комплексу эластич. свойств.

Большое применение находят латексы Х. к. (см. Латексы синтетические). Латексы с содержанием 50% сухого вещества получают в процессе полимеризации; при введении дополнительных эмульгаторов можно получить более концентрированные латексы (60% сухого вещества), используемые в произ-ве пенопластов.

Лит.: Уитби Г. С. [ред.], Синтетический каучук, пер. с англ., Л., 1957; Bedwell R. W., Rubber age, 1962, 91, № 4, 614; Каттон Н. Л., Неопрены, пер. с англ., Л., 1958; Литвин О. Б., Основы технологии синтеза каучуков, 2 изд., М., 1964. А. Н. Волыф.

ХЛОРОФИЛЛЫ — пигменты фотосинтезирующих растений, являющиеся сенсibilизаторами фотосинтеза (см. Красящие вещества природные, Пигменты биологические, Сенсibilизаторы красители, Фотосинтез). Энергия света, поглощенного Х., превращается ими в химич. энергию окислительно-восстановительных реакций, к-рые приводят в движение сложный механизм фотосинтеза растений. Исключительная роль Х. в фотосинтезе, являющемся одним из наиболее важных процессов, происходящих на Земле, объясняет интерес, проявляемый к изучению Х.

Название «Х.» было дано Ж. Пеллетье и Ж. Кавенту зеленому спиртовому р-ру смеси растительных пигментов в 1817. Стоксу в 1864 удалось разделить смесь пигментов на 4 группы: две зеленые и две желтые. Впервые Х. а и б выделил М. С. Петт с помощью открытого им хроматографич. анализа (1906). Большое значение в изучении строения Х. имели работы Р. Вильштеттера с сотр. (1906—14); он выделил Х. а и б в чистом виде и определил их состав. Строение Х. а и б было установлено Г. Фишером с сотр. (1930—40). Правильность предложенных им структурных формул была подтверждена искусственным синтезом Х. а, выполненным Вудвордом и Штреллем (1960). Роль Х. как сенсibilизаторов фотосинтеза была доказана К. А. Тимирязевым (1871).

Х. находятся в растительных клетках в специальных органеллах (или пластидах) — хлоропластах, а у фотосинтезирующих бактерий — в хроматофорах. Содержание Х. составляет 0,7—1,3% на сухой вес растений. Основным компонентом фотохимич. системы растений является Х. а, к-рый встречается у всех высших растений и водорослей; вторым компонентом фотохимич. системы растений являются: Х. б — у высших растений и зеленых водорослей, Х. с — у водорослей диатомовых, бурых и динофлагеллат, Х. d — у красных водорослей. У сине-зеленых водорослей, кроме Х., встречаются родственные им

при $pH \leq 4$ из молекулы X. удаляется магний и образуются соответствующие феофитины, более устойчивые к окислению. В щелочной среде при $pH > 10$ происходит разрыв карбоциклич. кольца и получают соли трехосновных кислот хлорофиллинов, т. к. одновременно гидролизуются сложнэфирные связи. При кратковременном действии щелочи образуется енольная форма циклопентанонного кольца V бурого цвета: $>C_{10}=C_5<_{OH}$. При длительном действии кислот удаляется магний и гидролизуются эфирная связь с фитолом, образуются соответствующие феофорбиды.

X. и их производные, содержащие кольцо V, обладают подвижным водородным атомом, связанным с C_{10} . Этот же углеродный атом окисляется при действии кислорода и хинона в темноте: образуются гидроперекисная группа $HO-O-C_{10}-C_{5}<_{O}$, а в случае действия хинона — продукт присоединения гидрохинона $HO-C_6H_4-O-C_{10}-C_{5}<_{O}$. Существуют две точки зрения о возможном расположении реакционного центра в X.: он м. б. расположен в пиррольных кольцах I и III или же в области метиновых мостиков в δ -положении у X. a, b и бактериовиридина и в β , δ -положении у бактериохлорофилла. В пользу второй точки зрения говорит возможность обмена водородных атомов, связанных с указанными углеродными атомами; обмен происходит по механизму электрофильного замещения, что является доказательством локализации отрицательного заряда. Характерно, что обмен не происходит у феофитинов, т. е. в отсутствие центрального атома магния. Отсутствие обмена по магнию (опыты с ^{28}Mg) в р-рах и в растениях говорит против ионного характера связи, а спектральные данные указывают на равнозначность всех четырех связей $Mg-N$.

Обмен магния на другие металлы происходит только в кислых р-рах с образованием соответствующих феофитинов. Как и у порфиринов, устойчивость комплексов с другими металлами выше, чем с магнием; по устойчивости они образуют ряд: $Co^{II} > Cu^{II} > Ag > Zn > Cd$. Устойчивость X. к окислению возрастает в след. направлении: бактериохлорофилл и бактериовиридин ($E_0 = +0,550$ e), X. a ($E_0 = +0,645$ e), X. b ($E_0 = +0,680$ e).

Многие вопросы специфичности сенсibilизирующего действия X. в растениях не выяснены. Искусственные X. — белковые комплексы, обладают фотостойкостью и большей способностью к фотосенсibilизации, однако получить хлорофилло-липопротеидный комплекс, имитирующий свойства нативного комплекса, до сих пор не удается. В изученных реакциях, сенсibilизируемых X. в модельных системах, не происходит запасаения световой энергии в продуктах реакции, как это имеет место при фотосинтезе. В модельных системах поглощенная световая энергия используется для снижения активационного барьера, т. е. X. выступают в роли катализаторов обычного гомогенного катализа (см. Катализ гомогенный).

Лит.: Годнев Т. Н., Хлорофилл. Его строение и образование в растениях, Минск, 1963; Рабинович Е., Фотосинтез, пер. с англ., т. 1—3, М., 1951—59; Степаненко Б. Н., Усп. химии, 1944, 13, вып. 6, 462; Красновский А. А., там же, 1960, 29, вып. 6, 736; Евстигнеев В. Б., Биофизика, 1963, 8, № 6, 664; Aronoff S., Bot. Rev., 1950, 16, № 10, 525; Rosenberg B., Camiscoli J. F., J. Chem. Phys., 1961, 35, № 3, 982; Katz J. J. (a. o.), J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, № 23, 3801; Goedheer J. C., Horens de Haas G. H., Schuller P., Biochim. et biophys. acta, 1958, 28, № 2, 278; Witt H. T. (a. o.), Angew. Chem., 1965, 77, № 19, 821. В. М. Кутюрин.

ХЛОРОФОРМ (трихлорметан) $CHCl_3$ — бесцветная подвижная жидкость с характерным сладковатым за-

нахом; т. пл. — $-63,55^\circ$, т. кип. $61,15^\circ$; d_4^{20} 1,488; n_D^{20} 1,4455; $t_{крит.}$ $263,0^\circ$; $P_{крит.}$ 54,9 атм; теплота парообразования 7,02 ккал/моль (при т. кип.); теплота плавления 2,280 ккал/моль; теплоемкость 27,96 ккал/град·моль (30°); криоскопич. постоянная $4,90^\circ$; абзископич. постоянная 3,61; поверхностное натяжение 27,16 дин/см (20°); электропроводность $< 1 \cdot 10^{-10}$ ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ (25°), диэлектрич. проницаемость 4,806 (при 20°); дипольный момент 1,15 D. X. растворим в большинстве органич. растворителей, практически нерастворим в воде (0,8% при 20°). Азеотроп с водой (2,2% X.) кипит при $56,1^\circ$; X. — отличный растворитель жиров, каучука, смол, фосфора, иода и др.

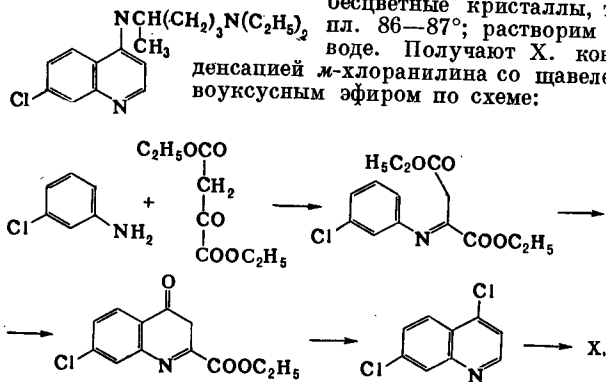
X. негорюч и не образует взрывоопасных смесей с воздухом. На свету медленно окисляется кислородом воздуха, образуя $COCl_2$, Cl_2 и HCl ; для стабилизации к нему добавляют 1% спирта. Разбавленной щелочью X. гидролизуются: $CHCl_3 + 4NaOH \rightarrow HCOONa + 3NaCl + 2H_2O$. С конц. щелочью образует окись углерода: $CHCl_3 + 3NaOH \rightarrow 3NaCl + CO + H_2O$. Реагируя с основаниями, X. промежуточно образует CCl_2 дихлоркарбен (см. Карбены), что объясняет многие реакции X. (см. Реймера — Тимана реакция, образование изонитрилов и др.). С алкоголями X. дает ортомуравлиные эфиры (см. Ортоэфир).

X. получают хлорированием метана, действием хлорной извести на этиловый спирт, либо уксусный альдегид или ацетон. X. приобрел большое значение как исходное вещество для синтеза фреонов, он используется как растворитель в лабораторной практике и в технике. X. обладает сильным наркотич. и анестезирующим действием; однако из-за значительной токсичности для хирургич. наркоза почти не применяется. X. действует токсически на обмен веществ и внутренние органы, особенно на печень.

Лит.: Вайсбергер А. (и др.), Органические растворители, пер. с англ., М., 1958; Kirk, v. 3, N. Y., 1949, p. 842; Ullmann, 3 Aufl., Bd 5, München—B., 1954, S. 409. Р. Н. Стерлин, А. Г. Гинабург.

ХЛОРОФОС — см. Фосфорорганические инсектициды.

ХЛОРОХИН [7-хлор-4-(δ -диэтиламино- α -метилбутиламино) хинолин] $C_{18}H_{26}N_3Cl$, мол. в. 319,88 — бесцветные кристаллы, т. пл. $86-87^\circ$; растворим в воде. Получают X. конденсацией *m*-хлоранилина со шавелевоуксусным эфиром по схеме:



Дифосфат X. (т. пл. $216-217^\circ$) под названием **резохин** применяют для лечения малярии, артритов и нек-рых форм красной волчанки.

Лит.: Преображенский Н. А., Генкин Э. И., Химия органических лекарственных веществ, М.—Л., 1953. Р. Г. Глушков.

ХЛОРПИКРИН (трихлорнитрометан) CCl_3NO_2 , мол. в. 164,38 — бесцветная жидкость с характерным резким запахом; т. пл. -64° ; т. кип. $112,3/760$ мм рт. ст.; n_D^{20} 1,46075; d_4^{20} 1,6539; давление насыщенного

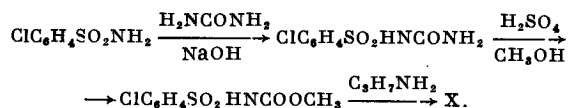
пара 18,3 мм рт. ст. (20°). Х. практически нерастворим в воде, перегоняется с водяным паром; хорошо растворим в органич. растворителях. Х. практически не гидролизуетс водой и водными р-рами щелочей. Спиртовые р-ры щелочей, водно-спиртовые р-ры Na₂S и многосернистых щелочей быстро и количественно разрушают Х. С алкоголем натрия Х. образует ортоугольный эфир C(SO₂C₂H₅)₄, с аммиаком — гуанидин. При восстановлении железными стружками в уксусной к-те образуется метиламин. При взаимодействии Х. с KBr образуется трибромнитрометан, с KJ — тетраидометан. Х. окисляет меркаптаны до дисульфидов. При нагревании до 400° Х. количественно разлагается на фосген и хлористый нитрозил; реакция используется для качественного и колич. определения Х.

Получают Х. гл. обр. действием хлорной извести или хлора на пикриновую к-ту и ее соли. Х. обладает слезоточивым действием (минимально действующая концентрация 0,002 мг/л, непереносимая 0,05 мг/л). В больших концентрациях Х. обладает удушающим действием. Во время первой мировой войны Х. применялся как ОВ в смесях с дифосгеном; применяется для проверки противогазов, в качестве учебного ОВ; частично применяется для целей дезинфекции, а также для борьбы с с.-х. вредителями. Надежной защитой от Х. является противогаз.

Лит.: Мельников Н. Н., Баскаков Ю. А., Химия гербицидов и регуляторов роста растений, М., 1962, с. 72; Соболевский Л. З., Эпштейн Г. Ю., Химия и технология боевых химических веществ, М.—Л., 1938, Р. Н. Стерлин.

ХЛОПРОПАМИД [катанил, диабизез, N'-(п-хлорбензолсульфонил)-N"-н-пропилмолевина], C₁₆H₁₈SO₂HNCONHC₃H₇, мол. в. 276,74 — белый кристаллич. порошок, т. пл. 126—129°; нерастворим в воде, растворим в спирте, бензоле, ацетоне и едких щелочах. Для качественного определения Х. недолго кипятят с разб. H₂SO₄, по охлаждению прибавляют 30% р-р NaOH, появляется характерный запах C₃H₇NH₂. Для количественного определения спиртовым р-р Х. титруют 0,1 н. р-ром NaOH в присутствии тимолфталейна (голубое окрашивание).

Х. может быть получен, напр., след. путем:



Х. подобно бутамиду (см. *Растинон*) применяют при сахарном диабете, иногда вместе с инсулином. В ряде случаев Х. эффективен при слабой реакции на бутамид, а также при развитии устойчивости к этому препарату в процессе лечения.

Лит.: Дыханов Н. Н., Иванова А. И., Мед. пром-сть СССР, 1960, № 2; Оницева П. И., Козопольская М. М., Фармакология и токсикология, 1963, 26, № 3, 319; Аносова Л. Н. и др. Ж. Клинич. медицина, 1963, 41, № 6, 43; Marshall F. J., Sigal M. V., J. Organ. Chem., 1958, 23, № 6, 927. См. также лит. при ст. *Растинон*.

ХЛОРСУЛЬФОНОВАЯ КИСЛОТА (хлорсерная кислота, сульфурилоксихлорид) HSO₃Cl или SO₂Cl(OH) — производное серной к-ты, в к-рой одна из гидроксильных групп замещена хлором. Бесцветная (технич. продукт — темная), подвижная, сильно дымящая на воздухе жидкость с резким запахом. Плотн. 1,77 (18°), т. пл. — 80°, т. кип. 155—156° (с частичным разл.), теплота испарения 12,86 ккал/моль (при т. кип.), уд. теплоемкость 0,282 кал/г·град (15—80°). Стандартная теплота образования ΔH₂₉₈ (ккал/моль): жидкой — 142,7, газообразной — 129,9. Зависимость плотности (d₄^t, г/мл), вязкости (η_t, пуаз) и давления насыщенного пара (P, мм рт. ст.) от темп-ры

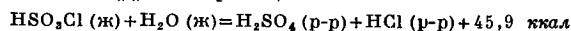
(t—°C; T—°K):

$$d_4^t = 1,7847 - 0,001615t + 0,00121t^2 - 0,004t^3 \quad (\text{от } 0 \text{ до } 100^\circ)$$

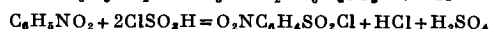
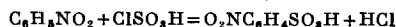
$$\eta_t = \frac{0,000698}{V_t - 0,5440} \quad \text{от } -10^\circ \text{ до } +60^\circ, \text{ где } V_t = \frac{1}{d_4^t}$$

$$\lg P = 10,3829 - \frac{3159,4}{T} \quad (\text{от } 0^\circ \text{ до } 150^\circ)$$

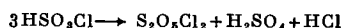
Х. к. весьма реакционноспособна. С водой Х. к. реагирует с силой взрыва, что обусловлено большим тепловым эффектом реакции:



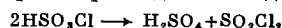
С органич. веществами Х. к. реагирует в зависимости от условий с образованием сульфокислот (сульфоновых кислот) или хлоридов сульфокислот:



В виду неустойчивости Х. к. при нагревании получение ее в чистом виде очень затруднительно. Уже при 40—50° начинается распад Х. к. в основном по реакции:

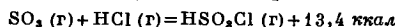


Выше 100° термич. распад Х. к. идет по реакции:



причем образующийся сульфурилхлорид SO₂Cl₂ может распадаться далее на SO₂ и Cl₂ (см. *Сульфурил галогениды*). В связи с этим получить совершенно чистую Х. к. методами фракционированной дистилляции под атмосферным или уменьшенным давлением невозможно. Таким способом можно достичь лишь очень грубой очистки (90—92% HSO₃Cl, остальное — S₂O₅Cl₂, SO₂Cl₂ и H₂SO₄). Осуществляя перегонку в токе HCl, можно получить 95,5—97,0%-ную H₂SO₃Cl. Получение химически чистой Х. к. осуществимо лишь методами фракционированной кристаллизации при полном исключении доступа к препарату влаги воздуха.

Наиболее распространенные в технике способы получения Х. к. основаны на взаимодействии контактных газов сернокислотного произ-ва или 100%-ного серного ангидрида с хлористым водородом:



к-рое обычно осуществляется в башнях с насадкой, а иногда (при 100%-ных SO₃ и HCl) в охлаждаемых водой трубках. По этому способу, даже при применении 7%-ного SO₃, может быть получена 95—97%-ная HSO₃Cl, а при применении 100%-ного SO₂ 99—99,5%-ная HSO₃Cl. Довольно чистая Х. к. (99%) может быть также получена по способу Байера, согласно к-рому взаимодействие контактных газов и HCl осуществляется при 180—280°, после чего реакционная смесь быстро охлаждается и образовавшаяся HSO₃Cl конденсируется.

Х. к. применяют в органич. синтезе для проведения реакций сульфирования, сульфохлорирования, конденсации, полимеризации и замыкания открытых колец. Эти реакции лежат в основе применений Х. к. в фармацевтич. пром-сти, в произ-вах полупродуктов и красителей, порофоров (добавок к микропористой резине), искусственных волокон (для приготовления т. наз. модификаторов), ионообменных смол, хлораминов, инсектофунгицидов. Х. к. используется для очистки парафиновых углеводородов, минеральных масел и смол, для приготовления холодных и дымовых смесей. При попадании на кожу Х. к. вызывает сильные ожоги. Пары Х. к. и образующий ими во влажном воздухе туман вызывают тяжелые поражения дыхательных путей.

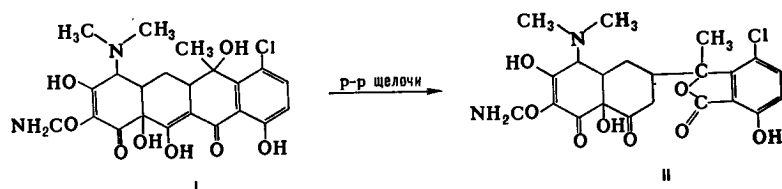
Лит.: Kirk, v. 3, N. Y., 1949, p. 885—89; Ullmann, 3 Aufl., Bd 15, München—B., 1964, S. 488—89.

А. К. Головин, И. С. Львова.

ХЛОРТЕТРАЦИКЛИН (ауреомин, ауреомиксин, биомин) $C_{22}H_{23}O_8N_2Cl$, мол. в. 478,88 — один из наиболее важных антибиотиков; желтые кристаллы, т. пл. 172—174° (с разл.); $[\alpha]_D^{25}$ 275° (CH_3OH) УФ-спектр: 228, 265, 368 мкм $\lambda_{\max}$ (0,1 н. H_2SO_4); спектр флуоресценции: $\lambda_{\max}$ 455 мкм; Х. трудно растворим в воде (0,55 мг/мл) и углеводородах, хорошо растворим в низших спиртах, ацетоне (13—14 мг/мл), этилацетате, пиридине и др.; обладая амфотерными свойствами (pK_a 3,4; 7,4; 9,2), Х. образует с к-тами и щелочами соли.

Широко применяют солянокислый Х. — золотисто-желтые пластинки горького вкуса; т. пл. 234—236° (с разл.); $[\alpha]_D^{25}$ 240° (CH_3OH); растворимость в воде 8,6 мг/мл (рН насыщенного водного р-ра 2,7—2,9); он растворим также в низших спиртах и пиридине.

Х. очень устойчив в сухом состоянии. В щелочном р-ре он (I) превращается в изохлортетрациклин (II):



Сильные к-ты вызывают дегидратацию с образованием ангидрохлортетрациклина. Восстановительным дехлорированием Х. может быть превращен в тетрациклин и в 6-дезоксиг-эпитетрациклин. При перегонке Х. с цинком образуется нафтацен.

Х. высоко эффективен в отношении грамположительных (более, чем тетрациклин), грамотрицательных (менее, чем тетрациклин) и кислотоустойчивых бактерий, риккетсий и крупных вирусов. Х. хорошо всасывается при приеме пер ос и диффундирует во все ткани. Его применяют при лечении пневмонии, подострого септич. эндокардита, бактериальной и амёбной дизентерии, коклюша, гонореи, бруцеллеза, туляремии, сыпного тифа, трахомы и др., он служит также для лечения ожогов, флегмон, абсцессов.

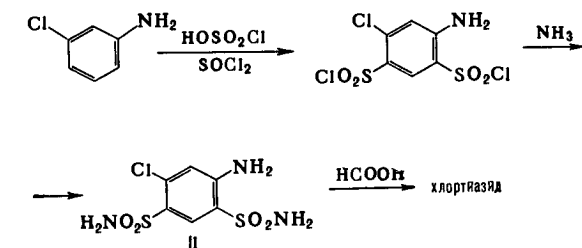
В лечебной практике используют солянокислый кристаллич. Х. Противопоказаний к назначению Х. нет. Х. впервые выделен в 1948 Б. М. Даггаром из культуральной жидкости почвенного актиномицета *Streptomyces aureofaciens*.

Лит.: Шемякин М. М. [и др.], Химия антибиотиков, т. 1, М., 1961, с. 180; Биоминин, [вып. 2], М., 1956; Sobek V., Chlortetracyclin a makroorganismus, Praha, 1963; Kohn K. W., Analyst. Chem., 1961, 33, № 7, 862; Saltzman A., J. Lab. and Clin. Med., 1950, 35, 123. Д. И. Кузнецов.

ХЛОРТИАЗИДА ПРЕПАРАТЫ — группа гетероциклических соединений ряда 1,2,4-бензотиадиазина, обладающих сильным диуретич. действием. Родоначальником Х. п. является хлортиазид (I) (диурил, хлорурит), мол. в. 295,74 — кристаллич. порошок, плохо растворим в воде, слегка — в метаноле и пиридине, практически нерастворим в эфире, бензоле. При сплавлении со щелочью выделяет аммиак. Количественно хлортиазид определяют по Фольгарду после нагревания со щелочью.

Хлортиазид получают из метакхлоранилина. Наряду с хлортиазидом применяют его аналоги, напр. флоретазид, содержащий в положении 6 вместо Cl группу — CF_3 , или наклес, имеющий в положении 3 группу $C_6H_5CH_2SCH_2$. Наибольшее

значение в качестве диуретиков приобрели дигидропроизводные хлортиазида (III), получаемые конденсацией дисульфамидного производного (II) с альдегидами. К ним, напр., относятся: наква ($R=CHCl_2$); дихлортиазид (гипотиазид), $R=H$; цик-



лометиазид (навидрекс), $R=CH_2-CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$.

Известны и другие производные хлортиазида и дихлортиазида, имеющие в положениях 2-, 3- и 6 различные заместители. Из дигидропроизводных хлортиазида наибольшее значение имеет циклометиазид — кристаллич. порошок; т. пл. 225—232°; трудно

растворим в воде, растворяется в разб. щелочах.

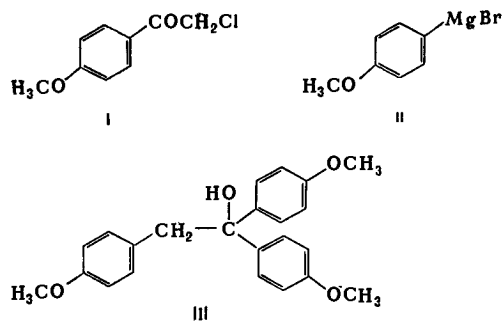
Все препараты этого ряда способствуют выведению из организма с мочой ионов Na и Cl и в меньшей степени — ионов K и бикарбонатов. Механизм действия состоит в торможении фермента карбоангидразы.

Хлортиазид и препараты этой группы применяют как диуретики, а также при сердечно-сосудистых заболеваниях, заболеваниях печени, отеках, при токсикозах беременности и др.

Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960 с. 233; его же, Лекарственные средства. (Дополнение к изданию 1960 г.), М., 1964, с. 78; Шуклина М. Н., Мед. пром-сть СССР, 1963, № 4, с. 7. В. Г. Яшунский.

ХЛОРТРИАНИЗЕН [хлорен, хлортрианизострол, 1,1,2-три-(*п*-метоксибензил)-2-хлорэтилен] $C_{25}H_{21}O_3Cl$, мол. в. 380,22 — бесцветный кристаллич. порошок, т. пл. 114—116° (из CH_3OH); трудно растворим в воде, спирте, растворим в эфире, жирных маслах.

Для получения Х. удобно исходить из *о*-хлор-*п*-метоксиацетофенона (I), при взаимодействии которого с бромистым *п*-анизилмагнием (II) образуется 1,1,2-трианизилэтанол (III). При нагревании с H_3PO_4 про-



исходит его дегидратация; хлорированием полученного т. о. три-*n*-анилиэтилена в тетрахлорметановом ре получают X.

X. — малотоксичный, длительно действующий эстрогенный гормон, обладающий физиологич. активностью *эстроны*; по сравнению с др. синтетич. эстрогенами (*диэтилстильбэстролом*, *синэстролом*, *октэстролом* и др.) действует более длительное время, эффективен при приеме внутрь; применяется гл. обр. при лечении больных раком предстательной железы.

Лит.: Назаров И. Н., Бергельсон Л. Д., Химия стероидных гормонов, М., 1955; Воловельский Л. Н., Мед. пром-сть СССР, 1961, № 12, 28; Воловельский Л. Н., Хухрянский В. Г., там же, 1965, № 4, 14; Машковский М. Д., Лекарственные средства. (Дополнение к изданию 1960 г.), М., 1964. Г. М. Кабатский.

ХЛОРУГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ ЭФИРЫ (хлоркарбонаты) — см. Угольной кислоты производные.

ХЛОРУКСУСНЫЕ КИСЛОТЫ — хлоразамещенные уксусной к-ты, содержащие от одного до трех атомов хлора в радикале: CH_2ClCOOH , CHCl_2COOH , CCl_3COOH (моно-, ди- и три-X. к.); физич. константы X. к. приведены в табл. 1.

Таблица 1

Хлоруксусные кислоты	Мол. в.	Т. пл., °C	Т. кип., °C/мм	d_4^{25}	n_D^{25}	Константа диссоциации
Моно- . .	94,5	61,2	101/20, 132/100, 160/300, 189,3	1,3703 (65°)	1,4297	$1,5 \cdot 10^{-3}$ (25°)
Ди-	128,95	13,5	102/20, 194,5 (с разл.)	1,564 (20°)	1,4568	$5 \cdot 10^{-4}$ (18°)
Три- . . .	163,4	59,2	107/21, 197,6	1,630 (60°)	—	$2 \cdot 10^{-1}$

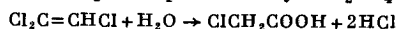
X. к. вступают во все реакции, свойственные *галогенуксусным*.

Моно-X. к. — бесцветные гигроскопич. кристаллы, существует в трех моноклинно-призматич. модификациях (α , β , γ); стабильна только α -форма (табл. 2).

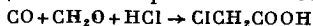
Таблица 2

	α	β	γ
Т. пл., °C	62,5	56,5	50
Теплота плавления, ккал/моль . .	4,63	4,45	3,79

Теплота сгорания (ккал/моль) моно-X. к.: 171,0 ($p=\text{const}$), 171,3 ($v=\text{const}$); хорошо растворима в воде, метаноле и этаноле, ацетоне, эфире, мало растворима в углеводородах и хлоруглеводородах. В пром-сти моно-X. к. получают: а) хлорированием ледяной уксусной к-ты в присутствии фосфора, серы или их соединений; б) газофазным хлорированием CH_3COOH при 250—500°; в) гидратацией трихлорэтилена, пропуская его паров через 90%-ную H_2SO_4 при 180°:



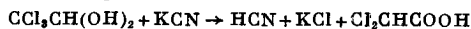
г) хлорированием кетена; д) из окиси углерода и формальдегида с HCl при 180° и 800—900 атм:



Из производных особенно важны соли щелочных металлов и хлорацетилаксид (т. кип. 105°/750 мм; d_4^{20} 1,42; n_D^{20} 1,454), этиловый эфир (т. кип. 143,6°/760 мм; d_4^{20} 1,156; n_D^{20} 1,4203).

Моно-X. к. является промежуточным продуктом синтеза индиго и многих кубовых красителей, используется для получения *карбоксиметилцеллюлозы*, гербицидов, веронала, кумарина, витамина B₆ и др.

Ди-X. к. — бесцветная едкая жидкость, смешивается с водой, метанолом, этанолом, эфиром, хлороформом и бензолом; ее получают действием цианистого калия на хлоральгидрат:



Ди-X. к. используется во врачебной косметике; ее хлорангидрид, получаемый аутоокислением трихлорэтилена, используют для синтеза антибиотика *левомицетина*.

Три-X. к. — гигроскопич. кристаллы, получают как побочный продукт при синтезе моно-X. к. путем хлорирования CH_3COOH . Основной способ получения — окисление *хлорала* HNO_3 . Три-X. к. — сильная к-та; она легко расщепляется (особенно в присутствии оснований) с образованием хлороформа и углекислого газа; соли ее находят применение как гербициды для овощных культур. Сама кислота используется в биохимии как растворитель и осадитель, в медицине — как прижигающее средство.

Н. А. Шиллер.

ХЛОРФЕНОЛЫ, мол. в. 128,56 — известны все три изомера. X. хорошо растворимы в спирте и эфире; другие их свойства приведены в таблице.

X., особенно *о*-изомер, обладают неприятным навязчивым запахом. Смесь *n*- и *о*-X. получают в пром-сти хлорированием фенола сульфурхлоридом при 40° или хлором при 40—50°; отношение получающихся изомеров: *n* : *о* = 65 : 35; *n*-изомер получают также частичным гидролизом *n*-дихлорбензола. *n*-Изомер используют для синтеза *хлнизарина*, кроме того, он предлагался как дезинфицирующее средство и средство против роста грибов. *о*-Изомер применяют в синтезе некоторых азокрасителей. *м*-Изомер получают из *м*-хлоранилина через диазосоединение. X. при сплавлении со щелочами дают соответствующие диоксибензолы.



Хлорфенолы	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Твердые производные	Константа диссоциации (H ₂ O)
Пара-	42,9°	217°	Бензоат, т. пл. 93°; фенилуретан, т. пл. 149°	$6,6 \cdot 10^{-10}$
Орто ^a	8,7°	175—176°	Хлорацетат, т. пл. 144°; <i>n</i> -нитробензоат, т. пл. 100°	$32 \cdot 10^{-10}$
Мета-	32,8°	214°	Бензоат, т. пл. 71°	$14 \cdot 10^{-10}$

^a d_4^{25} 1,235.

Лит.: Ворожцов Н. Н., Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, 4 изд., М., 1955; Венктераман К., Химия синтетических красителей, пер. с англ., т. 2, Л., 1957. С. Н. Буренко.

ХЛОРЦИАН ClCN — см. Галогенцианы.

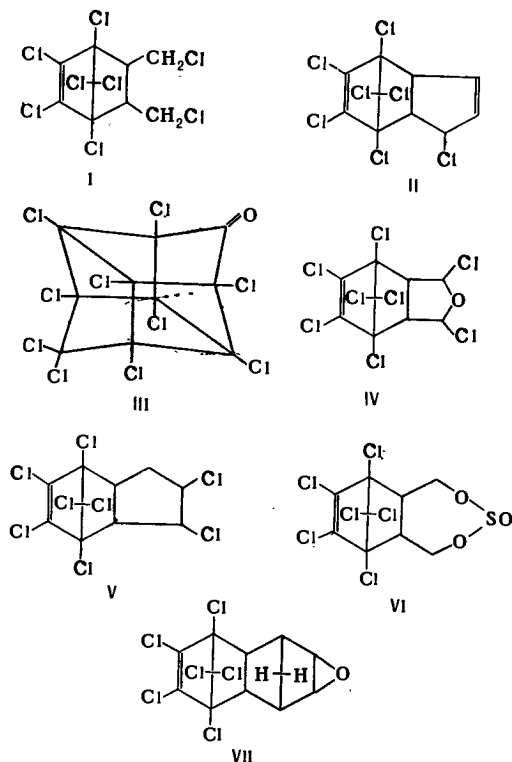
ХЛОРЦИКЛОДИЕНЫ — группа хлорорганич. инсектицидов, получаемых на основе реакции *диенового синтеза*, исходя из *перхлорциклопентадиена*. Эту группу препаратов часто наз. *диеновыми инсектицидами* и *полихлорциклодиенами*. Ниже приводятся основные представители этой группы и их краткая характеристика. Кроме того, важнейшими представителями X. являются *альдрин* и *дильдрин*.

Алодан [1, 2-бис (хлорметил)-3, 4, 5, 6, 7, 7-гетсахлорбицикло(2, 2, 1)-гептен-4, 5] (I) — кристаллы, т. пл. 104°, J.D._{20} 5—10 г/кг (здесь и далее J.D._{20} для крыс при введении через рот); применяется гл. обр. для борьбы с вредителями в зернохранилищах.

Гептахлор (1, 4, 5, 6, 7, 8-гептахлор-3а, 4, 7, 7-тетрагидро-4, 7-метилиндан) (II) — бесцветные кристаллы, т. пл. 95—96°, J.D._{20} 60—90 мг/кг; применяется против свекловичного долгоносика, а также как инсектицид для борьбы с обитающими в почве вредителями.

Кепон [декахлороктагидро-1, 3, 4-метен-2Н-циклобутан (Cd)-пентален-он-2] (III) — твердый продукт т. пл. 350°

(с разл.), ЛД₅₀ 126 мг/кг; применяется против вредителей картофеля и декоративных растений, почвенных вредителей, а также против тараканов, муравьев и др.



Телодрин (1,3,4,5,6,7, 8,8-октахлор-3а, 4,7,7а-тетрагидро-4,7-метиленафталин) (IV) — твердый бесцветный продукт, т. пл. 248—257°, ЛД₅₀ 4—6 мг/кг; применяется для обработки люцерны, кукурузы, табака.

Хлориндан (хлордан, 1,2,4,5,6,7,8,8-октахлор-3а,4,7,7а-тетрагидро-4,7-метилениндан) (V) — вязкая жидкость, т. кип. 175°/2 мм, ЛД₅₀ 450 мг/кг; применяется против почвенных паразитов овощных и полевых культур, а также против термитов и паразитов в быту.

Эндосульфан (тиодан; смесь 2 изомеров 6,7,8,9,10,10-гексахлор-1,5,5а,6,9,9а-гексахлор-6, 9-метилена-2,4,3-бензодиоксатиен-3-оксида) (VI) — кристаллич. вещество, т. пл. 70—100°, ЛД₅₀ 60—100 мг/кг, применяется для борьбы с вредителями картофеля, овощных культур, фруктовых деревьев, садовой земляники и др.

Эндрин (1,2,3,4,10,10-гексахлор-6, 7-эпокси-1, 4, 4а,5,6,7,8,8а октагидро-1, 4-эндозно-5,6-диметиленнафталин) (VII) — бесцветные кристаллы, т. пл. 200° (с разл.), ЛД₅₀ 5—12 мг/кг; применяется для борьбы с вредителями рассады декоративных и цветочных культур.

Х. получают различными способами, напр.: хлориндан получают присоединением хлора к хлордену (аддукт гексахлорциклопентадиена с циклопентадиеном); гептахлор — заместительным хлорированием хлордена; алодан — присоединением к молекуле гексахлорциклопентадиена *цис*-1,4-дихлорбутена-2, а эндрин — окислением изодрина. Исходным продуктом для получения кепона является гексахлорциклопентадиен.

Большинство Х. применяют для борьбы с обитающими в почве вредителями растений (проволочники, личинки майского жука и др.). Хорошие результаты дает использование их для борьбы с вредителями сахарной свеклы и в составе *протравителей семян*. Общим недостатком Х. является их относительно высокая токсичность для млекопитающих и наличие хронич. действия. В СССР из веществ этого класса применяют в основном гептахлор. Основными формами применения Х. являются смачивающиеся порошки, концентраты эмульсий (см. *Пестицидные препараты*), используемые для протравливания семян; норма

расхода Х. 0,1—2 кг/га. Из-за возможного накопления этой группы веществ во внешней среде и потенциальной опасности для человека и животных применение их постепенно сокращается.

Лит.: Новые пестициды, М., 1964; Мельников Н. Н., Химия в сельском хозяйстве, 1964, № 6, 16; Pesticide handbook, ed. D. E. H. Frear, Pennsylvania, 1963; Metcalf R. L., Organic insecticides, N. Y.—L., 1955.

ХЛОРЕТОН (хлорбутанолгидрат, хлорбутол, гидрат 1,1,1-трихлор-2-метилпропанола-2), молекулярный вес 177,46, $\text{CCl}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ — бесцветные кристаллы, т. пл. 77—80°; мало растворим в воде, легко растворим в большинстве органич. растворителей. Количественное определение Х. основано на определении хлора по Фольгарду. Получают Х. конденсацией ацетона с хлороформом в присутствии щелочи. Х. относится к группе галогеноспиртов и оказывает общеуспокаивающее и наркотич. действие; он применяется также как антисептик для консервирования р-ров органопрепаратов и др.

Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960.

ХОЛЕВАЯ КИСЛОТА (3а, 7а, 12а-триокси-5β-холановая кислота) — см. Желчные кислоты.

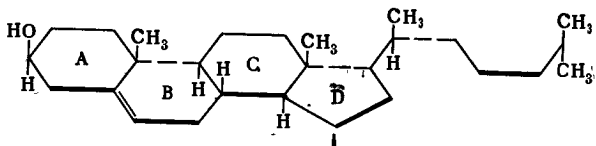
ХОЛЕКАЛЬЦИФЕРОЛ [витамин D₃, 9,10-секо-Δ⁵(6)-*цис*, 7,10(19)-холестатриен-3β-ол] C₂₇H₄₄O, мол. в. 384,65 — бесцветные тонкие иглы, т. пл. 84—85°;

λ_{макс.} 265 мкм; [α]_D²⁰ = +112° (спирт). Х. растворим в жирах и органич. растворителях, нерастворим в воде. Х. образует сложные эфиры, в частности 3,5-динитробензоат, т. пл. 128—129° (из CH₃OH). Х. дает те же цветные реакции, что и эргокальциферол, в связи с чем методы его определения принципиально не отличаются от методов определения витамина D₂.

Х. содержится в жире печени морских рыб, откуда может быть выделен методами экстракции и хроматографич. адсорбции на Al₂O₃. Кроме того, Х. может быть получен синтетическим фотоизомеризацией 7-дегидрохолестерина.

Х. — один из витаминов группы D; в небольших количествах он содержится в тканях большинства животных, где образуется из 7-дегидрохолестерина при облучении кожи солнечными лучами. В биологич. отношении Х. более активен, чем все остальные витамины группы D, однако в связи с трудностями его получения в пром-сти, для лечения и профилактики рахита более широко используются препараты витамина D₂ (эргокальциферола).

Лит. см. при ст. Эргокальциферол. В. Б. Спиричев.
ХОЛЕСТЕРИН (холестен-5-ол-3β) C₂₇H₄₆O, мол. в. 386,66 — жемчужные пластинки, жирные на ощупь; из водного спирта кристаллизуется в виде моногидрата, т. пл. 149°, т. кип. 300—320° (с частичным разложением); [α]_D²⁰ = -39° (в хлороформе). Х. (I) не-



растворим в воде, но образует коллоидные р-ры, трудно растворим в петролейном эфире, низших спиртах, ацетоне, эфире, уксусной к-те, диэтиламине, хорошо растворяется в бензоле, пиридине, сероуглероде, амилловом спирте, особенно хорошо — в триэтиламине. Х. характерный стерин (см. Стерины) выших живот-

и образует соли со многими к-тами. Нек-рые соли X., напр. фосфовольфрамат, рейнекат, аулоплатинат, нерастворимы в воде и спиртах, что используется для качественного и количественного определения X. Для определения X. используют также биол. методы, основанные на воздействии на гладкую мускулатуру образующегося из X. ацетилхолина, а также микробиологические с использованием в качестве тест-организма штамма *Neurospora crassa*, рост к-рого пропорционален содержанию X. в среде. X. может быть получен метилированием β -аминоэтанол CH_3J и конденсацией триметиламина с окисью этилена или этиленхлоргидрином. Последний метод дает количественный выход продукта.

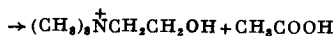
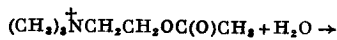
X. широко распространен в животных и растительных тканях, а также у микроорганизмов; особенно высоко содержание X. в нервной ткани, в частности в мозге, в печени, почках и мышцах сердца.

X. играет важную роль в обмене веществ и является важным фактором в питании животных и человека, т. к. он входит в состав *лецитинов* и *сфингомиелинов*. Синтез этих фосфолипидов в животных тканях включает в качестве одной из начальных стадий фосфорилирование X. с помощью аденозинтрифосфорной кислоты и фермента холинкиназы (шифр 2.7.1.32). Образующийся фосфохолин взаимодействует с цитидинтрифосфатом (см. *Цитидиновые коферменты*), в результате чего возникает активная коферментная форма холина — *цитидиндифосфохолин* (ЦДФ-холин), способствующая включению X. в молекулу вновь синтезируемых лецитинов. Кроме того, из X. в организме с помощью фермента *холинацетилтрансферазы* (шифр 2.3.1.6) и ацетил-кофермента A синтезируется ацетилхолин, играющий важную роль в механизме передачи нервных импульсов.

Препараты X. в виде 20%-ного р-ра холинхлорида применяют для лечения заболеваний печени (цирроз, гепатиты).

Лит.: Березовский В. М., *Химия витаминов*, М., 1959; Рысс С. М., *Витамины*, 2 изд., Л., 1963; Guggenheim M., *Die biogenen Amine und ihre Bedeutung für die Physiologie und Pathologie des pflanzlichen und tierischen Stoffwechsels*, 4 Aufl., Basel—N. Y., 1951; Deuel H. J., *The lipids*, v. 1, N. X.—L., 1951. В. Б. Спирин.

ХОЛИНЭСТЕРАЗА — собирательное (устаревшее) название ферментов, катализирующих гидролиз ацетилхолина:



В тканях животных обнаружено несколько ферментов этого типа, различающихся рядом свойств. X. нервной ткани и эритроцитов получила наименование *ацетилхолинэстераза* (систематич. название *ацетилгидролаза ацетилхолина*, шифр 3.1.1.7). X. сыворотки крови и нек-рых др. тканей сохранила тривиальное наименование *холинэстераза* (систематич. название *ацилгидролаза ацилхолинов*, шифр 3.1.1.8).

Физиологич. значение ацетил-X. состоит в обеспечении ею необходимой скорости разрушения ацетилхолина, выделяющегося при передаче нервных импульсов между нервными клетками и от нервной клетки к исполнительным органам (мышцы, железы внутренней секреции и др.). Значение X. крови и др. нервных тканей не вполне ясно.

Определение активности X. производится различными способами: титрованием уксусной к-ты, выделяющейся при гидролизе ацетилхолина; измерением

объема CO_2 , выделяющейся уксусной к-той из р-ра, содержащего NaHCO_3 ; измерением уменьшения концентрации ацетилхолина, определяемого цветной реакцией с NH_2OH и FeCl_3 .

Каталитич. свойства нек-рых X. характеризуются след. константами (K_m — *Михаэлиса константа* по ацетилхолину; V_m — активность каталитического центра; см. также ст. *Ферменты*):

Источник фермента	Условия определения		K_m , М	V_m , мин ⁻¹
	рН	тем-ра, °С		
Сыворотка крови лошади	8,0	25	$1,37 \cdot 10^{-3}$	—
То же	7,4	40	—	$7,02 \cdot 10^4$
Эритроциты бычьей	7,5	40	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^3$
Головной мозг белой мыши	7,6	37	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$1,05 \cdot 10^3$
Электрич. орган <i>Electrophorus electricus</i>	7,4	25	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^3$

X. и ацетил-X. различаются субстратной специфичностью. Оба фермента катализируют гидролиз ацетилхолина, но X., кроме того, катализирует гидролиз бензоилхолина, пропионилхолина, бутирилхолина, а также нек-рых нехолиновых эфиров, но лишь в очень небольшой степени катализирует гидролиз ацетил- β -метилхолина. Ацетил-X., наоборот, катализирует в незначительной степени гидролиз холиновых эфиров пропионовой, масляной и бензойной к-т, оказывая существенное каталитич. действие на гидролиз ацетил- β -метилхолина.

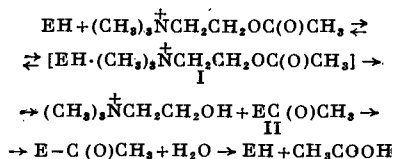
Имеется нек-рое различие в оптимуме рН для действия ацетил-X. (фермент из разных источников рН_{опт.} 7,5—8,5) и X. (рН_{опт.} 8,5—9). Методами фракционирования сульфатом аммония, хроматографии на ионообменных и препаративного электрофореза получены высокоочищенные (не кристаллические) препараты X. сыворотки крови (уд. активность до 10^3 Е/мг) и ацетил-X. из электрич. органа *Electrophorus electricus* (уд. активность до 10^4 Е/мг), где Е — единица количества фермента, к-рое в стандартных условиях катализирует превращение *мкмоль* субстрата в 1 мин. (см. *Ферменты*). X. — однокомпонентные ферменты, не содержащие органич. коферментов и ионных кофакторов. Мол. вес X. сыворотки крови оценивается в 70 000 и ацетил-X. электрич. органа *Electrophorus electricus* — 1 000 000.

Активными ингибиторами X. являются ионы тетраметил- и тетраэтиламмония, эфиры N-алкилкарбамных к-т (напр., *прозерин* и *эзерин*) и в особенности фосфорорганич. соединения строения $(\text{R})_2\text{P}(\text{O})\text{X}$, где R — алкил, алкоксил или алкиламинидные группы, X — остаток, образующий с фосфором ангидридную (псевдоангидридную) связь $(\text{F}, \text{CN}, -\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, -\text{SR}' \text{ и др.})$. Способность ингибировать ацетил-X. нервной ткани лежит в основе механизма биол. активности многих *инсектицидов*, относящихся к карбаматам (севин и др.) или *фосфорорганическим инсектицидам* (тиофос, М-74, М-81 и т. п.), а также отравляющих веществ (*табун*, *зарин*, *зоман* и др.).

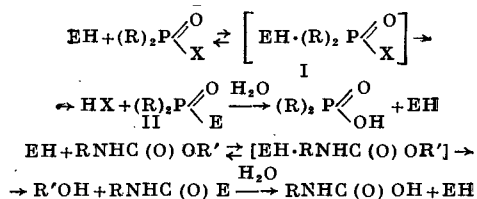
При действии таких ингибиторов в тканях нервной системы животных происходит накопление негидролизованного ацетилхолина, приводящее первоначально к ускорению проведения импульсов (возбуждение) и далее к прекращению, блокированию передачи импульсов (паралич).

Исследование химич. механизма взаимодействия названных ингибиторов с X. в значительной мере способствовало установлению строения активных центров X. и механизма каталитич. их активности. Схематически этот механизм может быть представлен

след. образом:



Фермент (ЕН), содержащий подвижный атом водорода, образует первоначально комплекс Михаэлиса (I), к-рый далее превращается в ацетилированный фермент (II) с образованием холина. На последней стадии ацетилированная Х. гидролизуетс водой с образованием уксусной к-ты и регенерацией исходного фермента. Реакция с ингибиторами фосфорорганич. природы и эфирами замещенной карбаминной к-ты происходит аналогично:



Первоначально образуется диссоциирующий комплекс Х.-ингибитор (I), к-рый превращается в фосфорилированный или карбамиллированный фермент (II). Третья стадия процесса — гидролитич. разложение водой — в случае ингибиторов характеризуется чрезвычайно низкой скоростью, причем большей при действии карбаматов и существенно меньшей при действии фосфорорганич. ингибиторов.

Дефосфорилирование и декарбамиллирование Х. может быть ускорено при воздействии нек-рых нуклеофильных реагентов, напр. производных гидроксил-амин (пиридинийальдоксим, изонитрозоацетон и др.). На действии этих реагентов основаны методы реакции ингибированной Х. как в живом организме, так и в р-ре изолированного фермента. Установлено, что при действии фосфорорганич. ингибиторов или субстрата происходит О-фосфорилирование или О-ацетилирование фермента по гидроксильной группе серина. Ряд данных свидетельствует о том, что повышенная реакционная способность гидроксила серина связана с его участием в образовании водородной связи с иминогруппой имидазольного кольца гистидина. Предполагается также возможность участия в построении активного центра гидроксильной группы тирозина. Установлена важная роль в активном центре группировки анионного характера (скорее всего, карбоксилат-ион дикарбоновой аминокислоты), к-рая образует ионную связь с катионом ацетилхолина на стадии формирования комплекса Михаэлиса. Все эти элементы активного центра строго определенным образом сближены в трехмерной структуре молекулы фермента и при взаимодействии с субстратом (или специфич. конкурентным ингибитором) занимают комплементарное положение, в результате чего образуется высокореакционноспособный фермент — субстратный комплекс или комплекс фермент — ингибитор.

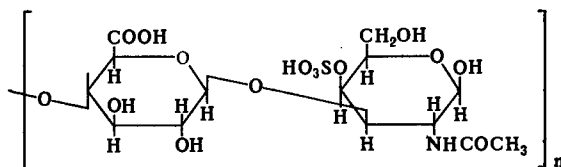
Лит.: Голиков С. Н., Розенгарт В. И., Холин-эстеразы и антихолинэстеразные вещества, Л., 1964; Яковлев В. А., Кинетика ферментативного катализа, М., 1965.

В. А. Яковлев.

ХОЛОДИЛЬНЫЕ АГЕНТЫ — см. *Охлаждение*.
ХОНДРОИТИНСЕРНЫЕ КИСЛОТЫ (хондроитин-сульфаты, ХСК) — высокополимерные конденсаты чередующихся *уроновых кислот* и *аминосахара* D-галактозамина, содержащие эфирносвязанные сульфатные группы, кислые сульфатсодержащие мукополисахариды соединительной ткани животных. Х. к. — бес-

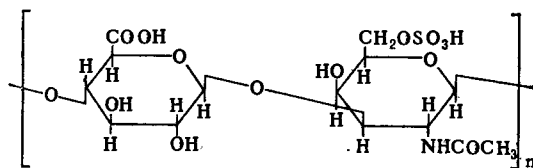
цветные продукты, хорошо растворимы в воде, образуют вязкие р-ры, в органич. растворителях не растворяются. Х. к. окрашиваются метакроматически (см. *Метакроматическое окрашивание*), окисляются иодной к-той с образованием соединений, легко обнаруживаемых *Шиффа реакцией*; эти реакции используют при гистохимич. выявлении Х. к. В зависимости от природы урановой к-ты и положения сульфатной группы Х. к. делятся на три основные группы: А, В и С. В группах А и С содержится D-глюкуроновая к-та; эти мукополисахариды отличаются положением сульфатных остатков в полисахаридной цепи; в группу В входит L-идуроновая к-та. Х. к. разного происхождения имеют различные мол. веса. Строительной единицей Х. к. считают *дисахариды*, содержащие остаток урановой к-ты и остаток аминоксахара.

Хондроитинсерная кислота А (хондроитин-4-сульфат) — полисахарид, построенный из чередующихся остатков β-D-глюкопиранозилурановой к-ты и 2-ацетиамидо-2-дезоксид-β-D-галактопиранозил-4-сульфатных остатков, соединенных 1→3 и 1→4 связями:



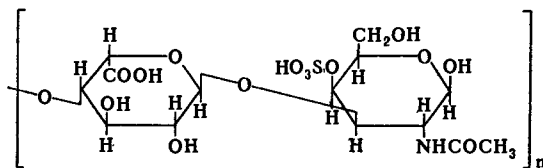
Х. к. А выделена из хряща, кожи, роговицы, костей и др. органов различных животных. $[\alpha]_D^{25}$ различных фракций Х. к. А колеблется от -22° до -30° (в воде).

Хондроитинсерная кислота С (хондроитин-6-сульфат) — полисахарид, построенный из чередующихся остатков β-D-глюкопиранозилурановой к-ты и 2-ацетиамидо-2-дезоксид-β-D-галактопиранозил-6-сульфатных остатков, соединенных 1→3 и 1→4 связями:



Х. к. С выделена из хряща, сухожилий, сердечных клапанов, кожи и др. органов, $[\alpha]_D^{20} = -12^\circ$ (в воде).

Хондроитинсерная кислота В (β-гепарин, дерматансульфат) — полисахарид, построенный из чередующихся α-L-идопиранозилурановых к-т и 2-ацетиамидо-2-дезоксид-β-D-галактопиранозил-4-сульфатных остатков, соединенных 1→3 и 1→4 связями:

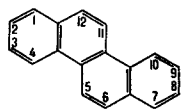


Эта Х. к. выделена из кожи, легких, сухожилий, аорты и др. органов, обнаружена также в головном мозге, селезенке; $[\alpha]_D^{25} = -25^\circ$ (в воде).

Х. к. играют важную биологич. роль; они участвуют в водно-солевом обмене, в регулировании клеточного деления; кроме того, Х. к. В обладает антикоагулирующим действием (см. *Гепарин*).

Лит.: Стейси М., Баркер С., Углеводы живых тканей, пер. с англ., М., 1965; Methods in carbohydrate chemistry, ed. R. L. Whistler, M. L. Wolfrom, v. 5, N. Y.—L., 1965; B r i m a c o m b e J. S., W e b b e r J. M., Mucopolysaccharides, Amst.—la. o.l., 1964; Biochim. et biophys. acta, 1965, 101, № 1; The amino sugars, ed. E. A. Balazs, R. W. Jeanloz, v. 2A, N. Y.—L., 1965; Trans. N. Y. Acad. Sci., 1965, ser. 2, 27, № 3, 343.

ХРИЗЕН (1,2-бензфенантрен) $C_{18}H_{12}$, мол. в. 228,28 — бесцветные ромбич. пластинки из бензола или уксусной к-ты с красновато-фиолетовой флуоресценцией; т. пл. 254° (250°); т. кип. 448°; d_4^{20} 1,274; растворимость: в спирте при 16° 0,097%, при кипячении 0,17%; в толуоле при 18° 0,24%, при 100° 5,39%; растворим в горячем бензоле, частично в эфире, уксусной к-те, сероуглероде. Х. дает комплексы с полинитросоединениями, не образует аддукта с малеиновым ангидридом; хромовым ангидридом окисляется в хризен-5,6-хинон. Х. галогенируется, нитруется, причем при монозамещении образуются 6-производные, при дизамещении — 6,12-производные; Х. ацилируется по Фриделю и Крафтсу, давая 5- и 6-ацилхризены. При действии HJ и P образует смесь продуктов гидрирования. Х. получают из фракций кам.-уг. смолы, кипящих выше 420°, кристаллизацией из α -метилнафталина; Х. используют в синтезе красителей. Х. в слабой степени (только при подкожном введении) обладает канцерогенным действием.



Лит.: В о р о ж о в Н. Н., Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, 4 изд., М., 1955, с. 22, 26; K i r k, v. 7, N. Y., 1951; Elsevier's encyclopedia of organic chemistry, v. 14, ser. 3, N. Y.—Amst., 1940, p. 343. Л. С. Поваров.

ХРОМ (Chromium) Cr — химич. элемент VI гр. периодич. системы Менделеева, п. н. 24, ат. в. 51,996. Образует четыре стабильных изотопа: Cr^{50} (4,31%), Cr^{52} (83,76%), Cr^{53} (9,55%), Cr^{54} (2,38%). Важнейший искусственно радиоактивный изотоп Cr^{51} ($T_{1/2}$ = 27,8 дня). Сечение захвата тепловых нейтронов атомом Х. составляет 3,1 барн. Конфигурация внешних электронов атома $3d^5 4s^1$. Энергии ионизации (α): $Cr^0 \rightarrow Cr^+ \rightarrow Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+} \rightarrow Cr^{4+} \rightarrow Cr^{5+} \rightarrow Cr^{6+}$ соответственно равны 6,76; 16,49; 30,95; 51,73; 90,06.

Х. открыт Л. Вокелем в 1797 в природном хромате свинца — крокоите. Название от греч. $\chi\rho\omicron\mu\alpha$ — краска, элемент получил из-за разнообразной окраски своих соединений. Вокелен выделил из крокоита хромовую к-ту, которую восстановил углем в графитовом тигле до металлического Х. Чистый металл был получен Р. Бунаэном электролизом раствора $CrCl_2$.

Х. — весьма распространенный элемент. Его содержание в земной коре $2 \cdot 10^{-2}$ вес. %. В природе встречается почти исключительно в виде кислородных соединений и образует ряд минералов: хромит $FeCr_2O_4$, крокоит $PbCrO_4$, уваровит $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$ и др., однако практич. значение имеет лишь первый из них. Хромит (хромистый железняк) — минерал из группы шпинелей, $Fe(II)$ в нем способен замещаться на Mg, а Cr — на Al и на $Fe(III)$, так что содержание Cr_2O_3 в хромите (теоретич. 68%) обычно составляет 42—55%. Окраска хромита от темно-коричневой до черной, блеск жирный; плотн. от 4,6 для высокосортных руд до 4,0 для низкосортных, т. пл. 1545—1730° в зависимости от состава, твердость 5,5 по шкале Мооса. Хромит образовался при кристаллизации ультраосновных пород. Промышленные руды встречаются в виде штоков, линз, полог, среди интрузивных пород — фунитов, перидотитов, изредка пироксенитов. Важнейшие месторождения в СССР находятся на Сев. Урале (Сарановское), в западной части Казахстана, на Юж. Урале (Южно-Кемпирсайское), в Закавказье. За рубежом хромит

добывается в ЮАР, Юж. Родезии, Турции, на Филиппинах, в Н. Каледонии и в Греции.

Добываемый хромит используется в основном для металлургии, произ-ва огнеупоров и в химич. пром-сти. В первом случае хромит перерабатывается на феррохром (см. Железа сплавы). В произ-ве огнеупоров Х. находит применение для футеровки мартеновских печей. В химической пром-сти хромит является исходным сырьем для получения бихромата натрия (см. Хроматы), для этой цели пригоден хромит, содержащий $>45\%$ Cr_2O_3 и имеющий отношение $Cr:Fe=1,6$.

Физические и химические свойства. Х. — твердый, весьма тугоплавкий металл серо-стального цвета. Кристаллизуется в объемноцентрированной кубич. решетке, $a=2,885$ Å, плотн. 7,19. Имеются сведения о превращении ок. 1830° в высокотемп-рную модификацию с гранецентрированной кубич. решеткой, $a=3,69$ Å. Атомный радиус 1,25 Å; ионные радиусы Cr^{2+} 0,83 Å, Cr^{3+} 0,64 Å, Cr^{6+} 0,52 Å. Т. пл. 1890°, т. кип. 2480°, теплота плавления 4,20 ккал/г-атом, теплота испарения 92,03 ккал/г-атом (при т. кип.). Давление пара (мм рт. ст.) в интервале 1114—1254° выражается ур-нием $\lg P=10,807-20907/T$; при 1114° 0,246, при 1254° $12,6 \cdot 10^{-4}$. Атомная теплоемкость 5,58 кал/г-атом-град (25°). Уд. теплоемкость (между комнатной темп-рой и т. пл.) может быть рассчитана по ур-нию: $C_p=0,1029+4,5 \cdot 10^{-5} T-8,5 \cdot 10^{-8} T^2$ (кал/г-град). Термич. коэфф. линейного расширения $6,2 \cdot 10^{-6}$ (20°), теплопроводность 0,16 кал/см-град-сек (20°). Уд. электросопротивление 14,1 мком-см (20°). Электросопротивление образцов Х. высокой степени чистоты изменяется аномально: оно линейно растет с темп-рой в области до -20° , в интервале от -20 до $+36^\circ$ термич. коэфф. электросопротивления непрерывно изменяется, выше 36° электросопротивление вновь почти линейно растет с темп-рой; в интервале 20—600° термич. коэфф. электросопротивления составляет $3,01 \cdot 10^{-3}$. Х. не переходит в сверхпроводящее состояние до темп-ры 0,082° К. Х. парамагнитен; величина уд. магнитной восприимчивости $3,6 \cdot 10^{-6}$. Х. характеризуется слабым антиферромагнетизмом с точкой Кюри 150°. Модуль упругости 25 000 кг/мм². Твердость по Бринеллю Х. в отливке 110—170 кг/мм², а электролитически осажденного 70—90 кг/мм². Получение чистого Х. с хорошо воспроизводимыми свойствами является нерешенной до сих пор задачей и в определениях величин, характеризующих физич. свойства, имеется большой разбой. Для очень многих физич. характеристик, изменяющихся от темп-ры, при 36° наблюдается резкий излом на кривых зависимости темп-ра — свойство. Однако этому явлению до сих пор не дано объяснения.

Х. химически мало активен. Он устойчив при обычных условиях к кислороду и влаге. При нагревании подвергается поверхностному окислению, при красном калении реагирует с парами воды, ок. 2000° загорается в кислороде. При обычной темп-ре соединяется с фтором, выше 600° взаимодействует с галогенами, серой, азотом, углеродом, кремнием, бором, многими металлами. На Х. не действуют расплавы карбонатов щелочных металлов, расплавы щелочей при темп-ре красного каления, но он легко окисляется расплавами $NaNO_3$, $NaClO_3$. Х. стоит левее водорода в ряду активности (норм. электродный потенциал $Cr/Cr^{2+}=-0,56$ в) и способен вытеснить водород из кислот (HCl , H_2SO_4). Царская водка, HNO_3 (разб. и конц.) пассивируют Х.

В своих соединениях Х. преим. проявляет валентности +2, +3 и +6, среди них наиболее устойчивой является +3. Кроме того, известны отдельные соединения, в к-рых Х. имеет валентности 0, +1, +4 и +5. Производные 2-валентного Х. являются очень

сильными восстановителями, окисляются кислородом воздуха. Ион Cr^{2+} голубого цвета образуется на первой стадии растворения X . в кислотах или при восстановлении Cr^{3+} в кислом р-ре цинком. Ион Cr^{2+} способен восстанавливать H^+ из воды до свободного водорода. 2-валентный X . находит применение в аналитич. химии для потенциометрич. титрования ряда элементов, амперометрич. титрования с вращающимся платиновым электродом, восстановления присутствующих в р-ре окислителей, поглощения O_2 и получения CO_2 , N_2 без примеси кислорода. Cr^{2+} — самый сильный среди используемых в аналитич. химии восстановителей. Одним из наиболее устойчивых (в отсутствии воздуха) соединений Cr^{2+} является его ацетат $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ красного цвета.

Соединения 3-валентного X . имеют зеленую или фиолетовую окраску. Они устойчивы на воздухе. Гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ имеет амфотерный характер, давая соли с катионом Cr^{3+} и производные хромистой к-ты HCrO_2 — хромиты. Последние в р-ре сильно подвергаются гидролизу и могут существовать только при большом избытке щелочи. Cr^{3+} в кислом р-ре можно восстановить до Cr^{2+} цинком, а в щелочном окислить гипохлоритом, бромом и др. окислителями до CrO_4^{2-} . Окисление Cr^{3+} до Cr^{6+}

легко достигается также при сплавлении на воздухе Cr_2O_3 с щелочами, карбонатами, нитратами, хлоратами и т. д. В кристаллах ион Cr^{3+} может изоморфно замещаться ионами Al^{3+} , Fe^{3+} . Для Cr^{3+} весьма характерно образование двойных солей, напр. фторидов $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{F}_6$ или квасцов $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

6-валентному X . соответствуют окисел CrO_3 — хромовой ангидрид, и производные *хромовых кислот*.

С кислородом X . дает соединения: CrO , Cr_2O_3 , CrO_2 , CrO_3 и несколько промежуточных между Cr_2O_3 и CrO_3 , к-рые образуются при термич. разложении CrO_3 (см. *Хрома окислы*). О соединениях X . с галогенами см. *Хрома галогениды*.

Сульфид X . не может быть выделен из раствора, т. к. при действии S^{2-} на соли Cr^{3+} идет гидролиз до $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и H_2S , но его получают сухим путем из CrCl_3 и H_2S или Cr и S при нагревании. Синтезированный таким способом, он устойчив к действию воды и кислот — неокислителей (см. *Сульфиды*). Гидриды мало характерны для X . Водород мало растворим в твердом X .: 0,020 объемов H_2 на объем Cr при 400° и 0,390 при 1200°. Однако X . способен поглощать весьма значительные количества водорода при электролитич. осаждении. Это поглощение связано с внедрением атомов водорода в пустоты кристаллич. решетки металлич. X . В зависимости от степени и характера заполнения пустот могут получаться кристаллич. фазы составов Me_2H , MeH и MeH_2 , к-рые принимались за аллотропич. модификации X . Нагревание до 400° в вакууме ведет к полному разложению этих соединений на X . и H_2 .

В системе X —азот установлено существование двух фаз: Cr_3N и CrN . Для CrN характерно образование широкой области твердых р-ров по обе стороны от этого состава. Оба нитрида получают путем взаимодействия X . с N_2 или NH_3 при нагревании. CrN может быть синтезирован также действием NH_3 на CrCl_3 . Оба нитрида устойчивы на воздухе, CrN разлагается без плавления ок. 1500°. Растворимость N_2 в X . при 1600—1750° изменяется от 4,08 до 3,54 вес. % (см. также *Нитриды*). X . образует три карбида: Cr_{23}C_6 (иногда обозначается как Cr_4C), Cr_7C_3 и Cr_3C_2 . Все карбиды не разлагаются водой. Cr_{23}C_6 красновато-коричневого цвета, имеет кубич. гранцентрированную решетку, $a=10,64$ Å; плотн. 6,99, разлагается ок. 1520°, растворяется в разб. серной к-те. Cr_7C_3 серебристого цвета, гексагональная ре-

шетка, $a=13,98$ Å и $c=4,5$ Å; плотн. 6,92; разлагается ок. 1680°, растворяется в горячей разб. серной к-те. Cr_3C_2 серого цвета, имеет ромбич. решетку, $a=2,82$ Å; $b=6,52$ Å и $c=11,64$ Å; плотн. 6,70, плавится с разложением при 1900°. Это наиболее твердый из карбидов X ., царапает топаз и кварц. Не растворяется в кислотах, кроме кипящей конц. HClO_4 (см. также *Карбиды*).

X . не взаимодействует с CO , однако карбонил $\text{Cr}(\text{CO})_5$ может быть получен действием CO на фенил-магний-бромид в присутствии безводного CrCl_3 в эфир-бензольном р-ре; при использовании давления CO в 115 атм выход $\text{Cr}(\text{CO})_5$ повышается (22%). Карбонил X . представляет собой бесцветные кристаллы, плотн. 1,77, заметно летуч при комнатной темп-ре; P (мм рт. ст.) 0,04 (0°); 1 (48°); 66,5 (100°). Начинает разлагаться при 130° (см. также *Карбонилы металлов*). О взаимодействии X . с металлами см. *Хрома сплавы*.

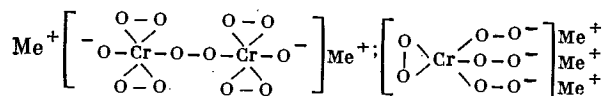
X . образует соли со многими кислородсодержащими к-тами. Нитрат $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ — призматич. кристаллы пурпурного цвета, т. пл. 36,5°, получается путем растворения $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в азотной к-те или действием $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ на $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Используется в качестве протравы при крашении. Термич. разложение $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ дает возможность получать Cr_2O_3 для катализаторов, не загрязненную соединениями щелочных металлов. Сульфат бывает зеленого и фиолетового цвета. Фиолетовый $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ содержит ионы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Получается при растворении $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в H_2SO_4 и осаждении спиртом. При большом избытке спирта может быть получен безводный $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ розового цвета. Он растворяется в воде лишь в присутствии восстановителей (Fe^{2+} , Cr^{2+}). Зеленая форма содержит ионы $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]^{4+}$, она образуется при дегидратации фиолетовой. При добавлении H_2SO_4 могут образовываться комплексы, напр. $\text{H}_2[\text{Cr}(\text{SO}_4)_3]$. Подщелачивание р-ра сульфата X . ведет к образованию основных солей, в частности $\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4$, к-рая находит важное применение при дублении кож. Эта соль может быть получена путем восстановления $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в р-ре, содержащем H_2SO_4 сахаром, мелассой и др.

X . образует квасцы. Аммониевые $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ обычно получают в виде мелких кристаллов. Калиевые $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ выделяются из холодных р-ров в виде темно-фиолетовых октаэдрич. кристаллов, плотн. 1,83, т. пл. 89°, растворимость 18,3% (20°); при длительном стоянии на воздухе теряют половину воды, при 350° обезвоживаются полностью. Красно-голубая окраска хромо-калиевых квасцов, обусловленная присутствием в р-ре ионов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, переходит в зеленую выше 70°. При длительном стоянии в р-ре устанавливается равновесие между зеленой и фиолетовой формами. Переход зеленой в фиолетовую облегчается добавкой H_2SO_4 или выдерживанием при 40°. Испарение раствора ведет к получению зеленой аморфной массы. Получают $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ путем добавления эквивалентного количества K_2SO_4 к р-ру $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, образуемому, напр., при технич. окислении органич. веществ хромовой к-той или путем растворения $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в H_2SO_4 , а также восстановлением $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ сернистым газом: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 11\text{H}_2\text{O} = 2\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ при темп-ре ок. 40°. Хромо-калиевые квасцы применяют при дублении кож, в текстильной промышленности, в производстве киноплёнки.

Для X . весьма характерно комплексобразование (см. *Хрома комплексные соединения*).

Могут быть получены перекисные соединения: CrO_5 , структурная формула $\begin{bmatrix} \text{O} & & \text{O} \\ & \diagdown & / \\ & \text{Cr} & \\ & / & \diagdown \\ \text{O} & & \text{O} \end{bmatrix}$, и соли

надхромовых кислот: голубые, общей формулы $\text{Me}_2^1\text{Cr}_2\text{O}_{12}$, и красные $\text{Me}_3^1\text{CrO}_8$; их структурные формулы



Соответствующие надхромовые к-ты в свободном состоянии неустойчивы; в CrO_5 и $\text{Me}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$ X. 6-валентен, в Me_3CrO_8 — 5-валентен. CrO_5 известен только в р-ре или в виде продуктов присоединения к нему нейтральных молекул — анилина, пиридина, хинолина, эфира. Он получается при добавлении H_2O_2 к подкисленным р-рам Cr^{6+} , вызывая интенсивное голубое окрашивание р-ра; экстрагируется из водного р-ра эфиром, что используется как чувствительная качественная реакция на X. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получается при осторожном добавлении 30%-ного р-ра H_2O_2 к охлажденному до 0° р-ру $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, образует фиолетово-голубые призматич. кристаллы; при нагревании, ударе или действии конц. H_2SO_4 разлагается со вспышкой. При обычной темп-ре разлагается, образуя $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Под действием 30%-ного р-ра H_2O_2 на сильно-щелочной р-р K_2CrO_4 образуется K_3CrO_8 ; кристаллизуется в виде красно-коричневых призм; устойчив при обычных темп-рах, разлагается при нагревании выше 170° , в случае перегрева разложение протекает со взрывом.

Аналитическое определение. Cr^{3+} относится к III гр. катионов, осаждаемых р-ром сульфата аммония [в осадок выпадает $\text{Cr}(\text{OH})_3$]. Для качественного определения X. в р-ре его обычно переводят в состояние Cr^{6+} и обнаруживают либо по реакции капли р-ра с твердым хлористоводородным бензидином (образуются звездчатые скопления фиолетовых призматич. кристаллов), либо действием дифенилкарбазида (сине-фиолетовое окрашивание) или превращением бихромата под действием H_2O_2 в перекисное соединение (см. *Хромовые кислоты*), к-рое экстрагируют эфиром (голубое окрашивание). Для количественного определения X. весовое определение в виде Cr_2O_3 неудобно, т. к. при прокаливании осадка на воздухе может происходить его частичное окисление. Поэтому почти все количественные методы определения X. основаны на окислении до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, напр. персульфатами щелочных элементов в присутствии AgNO_3 , хлорной к-той, KMnO_4 , KBrO_3 . Объемным методом X. определяется при добавлении определенного количества FeSO_4 и обратным титрованием его избытка перманганатом. Возможно и фотометрич. определение X. с использованием р-ров, окрашенных за счет ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ или CrO_4^{2-} , а также в результате образования соединений бихромата с бензидином. Недавно разработан весьма перспективный метод определения X. с комплексом — этилендиаминтетраацетатом, который образует интенсивно окрашенный комплекс, что позволяет осуществлять титрометрическое (в щелочном р-ре) или фотометрическое определение. Для определения X. в минералах их разложение проводят сплавлением пробы с Na_2O_2 в фарфоровом тигле при $600-700^\circ$.

Получение. В зависимости от последующего использования X. выпускают в виде металла различной степени чистоты или сплава с железом — феррохрома. Феррохром содержит 60—85% Cr. Его получают прямым восстановлением хромовой руды. Используются хромовые руды, содержащие не менее 48% Cr_2O_3 и имеющие отношение Cr:Fe от 2,3 до 3. Феррохром выплавляют высокоуглеродистый (67—74% Cr и 4—6% C) и низкоуглеродистый. Выплавку первого

ведут в открытых электропудовых печах с загрузкой сверху; дуга образуется между погруженными в шихту электродами из аморфного углерода (для мощных печей) или графита (для малых установок). Стальной кожух печи футеруется хромитом или другим подходящим огнеупором. В качестве восстановителя используется кокс. Выпуск металла производится без остановки процесса восстановления. Низкоуглеродистый феррохром получают силикотермич. восстановлением. Для этого смесь хромита, кремневой гальки и кокса восстанавливают в электропечах с образованием почти безуглеродистого, но высококремнистого ферросиликохрома; параллельно с этим процессом производится выплавка синтетич. шлака сплавлением хромита с известью. Затем полученный ферросиликохром используется для восстановления окиси хрома в синтетич. шлаке (его берется избыток). В результате кремний из ферросиликохрома восстанавливает Cr_2O_3 и получается феррохром с низким содержанием углерода и кремния (0,03—0,15% C и 0,2—0,8% Si).

Металлич. X. получают восстановлением Cr_2O_3 алюминием или кремнием, или электролитич. восстановлением р-ров соединений X. При алюминотермич. способе предварительно подогретую шихту из Cr_2O_3 и порошка или стружек Al с добавками окислителя загружают в тигель, где реакцию возбуждают поджиганием смеси Na_2O_2 и Al до тех пор, пока тигель заполнится X. и шлаком. Чистота получаемого X. определяется содержанием примесей в Cr_2O_3 и в Al или Si, используемых для восстановления. Силикотермически X. выплавляют в дуговых печах. Особенно этот метод целесообразен при наличии источников дешевой электроэнергии. В США т.о. получают большую часть технического X. Восстановление углем, восстановление CrCl_3 и другие пути используются гораздо реже. Для получения наиболее чистого X. используется электролитич. осаждение из ванн, содержащих ионы Cr^{3+} и Cr^{2+} , из р-ра хромово-аммонийных квасцов или из более дорогостоящих р-ров хромовой к-ты. X., получаемый электролитич. способом, обычно бывает сильно загрязнен примесями водорода и кислорода. Водород может быть удален при нагревании в вакууме; очистка от кислорода сложнее, она может быть достигнута при высокотемп-рной обработке X. водородом.

Особой формой получения металлич. X. являются хром и р-ван и е, нанесение хромовых покрытий на поверхность металлич. изделий. Оно достигается электролитич. путем или насыщением хромом поверхностных слоев стальных изделий посредством диффузии из внешней среды. Электролитич. хромирование производится с декоративными целями или для повышения твердости металлич. поверхности. При декоративном покрытии слой X. наносится обычно на подслои никеля или меди, без к-рого хромовое покрытие постепенно тускнеет. При «твердом» хромировании наносится сравнительно толстый слой X., чтобы использовать его механические свойства. Диффузионное хромирование обычно достигается помещением соответствующего стального изделия в объем, где поверхность стали подвергается воздействию летучих соединений X., как правило, хлоридов. Иногда диффузионное хромирование осуществляется при погружении изделия в солевой расплав, содержащий соединения X. Глубина хромирования в этом случае достигает 0,05—0,15 мм, поверхностный слой представляет собой твердый раствор Cr в α -Fe.

Применение. Металлич. X. используется для хромирования — нанесения покрытий, обладающих защитными и декоративными свойствами, а также в качестве важной легирующей добавки к сталям. Введение X.

в стали повышает их устойчивость против коррозии, высокотемпературного окисления, увеличивает их твердость и способность к истиранию. Х. входит в состав нержавеющей, жаропрочных, кислотоупорных сталей. Содержащие Х. сплавы используются для изготовления деталей, особенно подверженных коррозии (корпуса подводных лодок, химич. аппаратура), в качестве проволоки для нагревателей электр. печей сопротивления или для аппаратуры, испытывающей сильное истирание, напр. шаровых мельниц (см. *Железа сплавы, Хрома сплавы*).

Лит.: Салли А., Хром, пер. с англ., М., 1958; Chromium, ed. M. J. Udy, v. 1—2, N. Y., 1956; Gmelin, 8 Aufl., Syst.-Num. 52, Chrom, TI A, Lfg 1, B., 1962; TI A, Lfg 2, B., 1963; TI B, B., 1962; Ullmann, 3 Aufl., Bd 5, München—B., 1954, S. 556—98; Mellor, v. 11, L. N. Y.—Toronto, 1948, то же, v. 11, 1954; Pascall, t. 14, P., 1958; Kirk, v. 3, N. Y., 1949, p. 935—55.

Н. С. Афонский.

ХРОМА ГАЛОГЕНИДЫ — соединения хрома с F, Cl, Br и J. В простых галогенидах Cr проявляет валентности 2, 3 и 4, причем наиболее легко образуются соединения CrX_3 . Из последних наиболее важен хлорный хром CrCl_3 . Известны также оксигалогениды, соответствующие 6-валентному хрому: CrO_2F_2 и CrO_2Cl_2 .

Галогениды 2-валентного хрома — гигроскопичные кристаллы, при растворении образующие голубые р-ры; сильные восстановители. CrF_2 — серого цвета, получается при действии HF на Cr при темп-ре красного каления или действием HF на CrCl_2 при обычной темп-ре. CrCl_2 — белые кристаллы, получается при действии газообразного HCl на Cr при нагревании или восстановлении CrCl_3 водородом при 700°. CrBr_2 — белые кристаллы, получается при действии HBr или паров Br_2 в токе азота на Cr при нагревании. CrI_2 существует в двух формах: серовато-белой и темно-коричневой; получается при взаимодействии электролитического хрома с избытком I_2 в токе N_2 или вакууме.

Галогениды 3-валентного хрома существуют в безводном состоянии или в виде кристаллогидратов. CrF_3 — зеленое кристаллич. вещество, возгоняется при 1200°. $\text{CrF}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — мелкокристаллич. зеленый порошок, хорошо растворимый в воде; получается при растворении гидроксида хрома в HF. Хлорный хром CrCl_3 — розово-фиолетовые чешуйчатые кристаллы гексагональной сингонии, $a = 6,012 \text{ \AA}$, $c = 17,33 \text{ \AA}$, плотн. 3,03, $\Delta H_{298}^\circ = -134,6 \text{ ккал/моль}$.

В воде растворяется лишь в присутствии следов восстановителей (Fe^{2+} , Cr^{2+}); образует многочисленные соединения, присоединяя молекулы аммиака, органич. амины и др. вещества; образуется при действии хлора на Cr или на смесь Cr_2O_3 с углем при 600°. В технике получается хлорированием феррохрома или хромовой руды в присутствии угля, может быть использован в процессе получения хрома или для хромирования. Из водного р-ра, получаемого растворением $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в HCl, хлорный хром кристаллизуется в виде гидрата $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, образующего три сольватных изомера: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ фиолетового цвета; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — светло-зеленого цвета и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — темно-зеленого цвета. Хлор, входящий во внутреннюю сферу ионов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, связан настолько прочно, что не осаждается под действием AgNO_3 . Обычно в р-ре присутствует смесь изомеров. Растворимость в воде зависит от состава смеси: так, при 25° для смеси 91,7% зеленых форм и 8,3% фиолетовой формы растворимость составляет 58,36%, а растворимость смеси 57,38% зеленых форм и 42,62% фиолетовой формы 68,58%.

CrBr_3 — почти черного цвета, образуется при действии на CrBr_2 или металлич. Cr избытка Br_2 . Для его

гидрата $\text{CrBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ известны две изомерные формы. CrI_3 образуется в смеси с CrI_2 при 300° действием I_2 на CrI_2 или пирофорный хром. CrF_4 — кристаллы, расплывающиеся на воздухе; заметно летуч при 150°; получается при действии F_2 на CrF_3 или на хром. CrCl_4 получается при 700° действием Cl_2 на CrCl_3 , устойчив только в парах.

Хлористый хромил CrO_2Cl_2 — красная жидкость, т. кип. 116,7°, т. пл. — 96,5°, плотн. 1,91 (25°); получается действием сухого HCl на безводный CrO_3 при обычной темп-ре или слабым нагреванием, а также действием H_2SO_4 на смесь $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и NaCl. Хлористый хромил является хлорангидридом *хромовой кислоты*, водой разлагается по реакции: $\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CrO}_4 + 2\text{HCl}$.

Соответствующие бром- и иодпроизводные не получены, однако известны соли несуществующих галогенохромовых к-т — галогенохроматы $\text{Me}[\text{CrO}_3]$.

Н. С. Афонский.

ХРОМА КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Хром образует комплексы в 0-, 1-, 2-, 3-, 4-, 5- и 6-валентных состояниях. Комплексов $\text{Cr}(\text{O})$, $\text{Cr}(\text{I})$, $\text{Cr}(\text{II})$, $\text{Cr}(\text{IV})$, $\text{Cr}(\text{V})$ известно лишь несколько, причем комплексообразование стабилизирует эти аномальные валентные состояния. К ним относятся соединения $[\text{Cr}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_6]$, $\text{Cr}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{X}_2$ (где X — Cl, Br, J), K_2CrF_6 и K_2CrOCl_5 . Для $\text{Cr}(\text{VI})$ характерно образование изополисоединений, напр. бихроматов ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), образующихся из хроматов (K_2CrO_4) при подкислении растворов и устойчивых в растворенном состоянии. Полихроматы, содержащие больше чем два атома $\text{Cr}(\text{VI})$, получают в виде твердых фаз в системах $\text{Me}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O} - \text{CrO}_3$. При нагревании смесей $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и CrO_3 наблюдается разложение с образованием окиси хрома. Полихромат-ионы, где $\text{Cr}(\text{VI})$ характеризуется координационным числом 4, представляют собой цепочку тетраэдров, соединенных друг с другом общими вершинами, напр. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Есть сведения, что $\text{Cr}(\text{VI})$ может служить центральным атомом гетерополикислот.

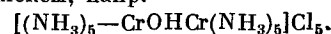
Комплексные соединения $\text{Cr}(\text{III})$ очень многочисленны. Для $\text{Cr}(\text{III})$ характерно образование связей с кислородом, азотом, серой и несколько менее — с галогенами. Координационное число $\text{Cr}(\text{III})$ равно 6.

Известны следующие типы комплексных соединений $\text{Cr}(\text{III})$.

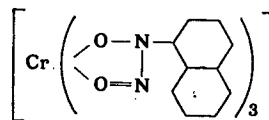
1. Комплексы, к-рые можно формально представить как продукты сочетания простых солей, напр. CrCl_3 с соединениями, содержащими O, S, N и др. атомы со свободной электронной парой. Сюда относятся: а) гексамины, напр. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$; б) пентамины, напр. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$; в) тетрамины, напр. $[(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2\text{Cr}]\text{Cl}$; г) триамины, напр. $[(\text{NH}_3)_3(\text{CNS})_3\text{Cr}]$; д) диамины, напр. $\text{K}[(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{O}_4)_2\text{Cr}]$; е) моноамины, напр. $\text{K}_2[\text{H}_2\text{OFCr}]$.

2. Комплексы типа двойных солей, напр. $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$.

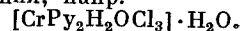
3. Многоядерные комплексы, напр.



4. Внутриклеточные соединения, напр.

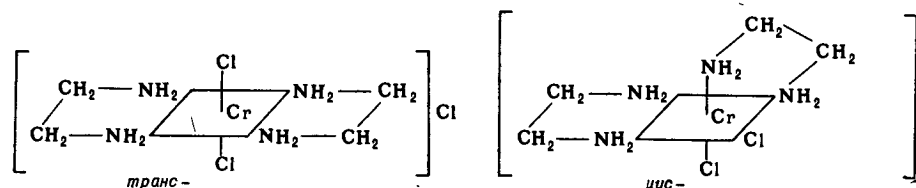


5. Сверхкомплексные соединения, напр.



Связи $\text{Cr}(\text{III})$ — адденд являются сравнительно прочными. Поэтому известны случаи изомерии этих

соединений. Примерами геометрических изомеров служат цис- и транс-комплексы:



Комплексы $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$, $[(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3Cr]Cl_3$ и некие другие циклич. соединения могут быть разделены на оптич. изомеры. Три гексигидрата хлорного хрома — $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ (зеленого цвета), $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ (голубовато-зеленого цвета) и $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (фиолетового цвета) — являются сольватными изомерами. Соединения $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ и $[Co(CN)_6]Cl_3$ находятся между собой в отношении координационных изомеров. Многоядерные эритро- и родокомплексы, напр. $[(NH_3)_5CrOHCr(NH_3)_5]Cl_5$ и $[(NH_3)_5CrNH_2Cr(NH_3)_5]Cl_5$, служат обычными примерами изомеров координационного положения. Другие типы изомерии для комплексов Cr(III) мало характерны. Изомеры соединений Cr(III) оказываются менее устойчивыми, чем элементов восьмой группы. В ряде случаев один из изомеров обладает преимущественной устойчивостью и выделить остальные изомеры не удается.

Вопрос о проявлении трансвращения в химии соединений хрома остается в настоящее время открытым.

Синтезируют комплексные соединения Cr(III) либо прямым взаимодействием «простых солей» Cr(III) с аддендами (напр., $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ получается из безводного $CrCl_3$ и жидкого аммиака), либо исходя из соединений Cr(VI) (например, соль Рейнеке $NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ получается при взаимодействии $K_2Cr_2O_7$ с расплавленным NH_4CNS).

Н. Н. Желиговская.

ХРОМА ОКИСЛЫ — кислородные соединения хрома состава CrO , Cr_2O_3 , CrO_2 и CrO_3 . Известны также смешанные кислородные соединения, одновременно содержащие Cr в 3- и в 6-валентном состояниях. Важнейшими среди X. о. являются Cr_2O_3 и CrO_3 . О перекисях хрома см. *Хроматы*.

Хрома закись CrO — черные кубич. кристаллы, $a = 4,12$ Å. Не растворяется в воде, растворяется в горячих конц. HCl и H_2SO_4 . Получают разложением в вакууме карбонила хрома $Cr(CO)_6$ ок. 300° . При нагревании до 700° диспропорционирует, образуя Cr_2O_3 и др. продукты. Гидрат закиси хрома $Cr(OH)_2$ желто-коричневого цвета, обладает основными свойствами, при обоживании окисляется до Cr_2O_3 .

Хрома окись Cr_2O_3 — темно-зеленые кристаллы, ромбоэдрич. решетка, $a = 5,3506$ Å и $\alpha = 55,1^\circ$; плотн. 5,21, т. пл. 2275° (начинает разлагаться ниже темп-ры плавления); теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -270,0$ ккал/моль. Окиси хрома соответствует гидроокись $Cr_2O_3 \cdot 6H_2O$, проявляющая амфотерные свойства. В зависимости от условий осаждения и высушивания могут быть получены и другие гидратные формы окиси хрома, напр. $Cr_2O_3 \cdot 7H_2O$, $Cr_2O_3 \cdot 5H_2O$, $Cr_2O_3 \cdot 4H_2O$. Гидраты окиси хрома, отличающиеся по цвету, составу и реакционной способности, осаждаются, в частности, из р-ров солей хрома, содержащих различные гидратные формы иона Cr^{3+} . В воде Cr_2O_3 нерастворима, прокаленная почти не подвергается действию кислот. Для растворения Cr_2O_3 может быть использовано сплавление с бисульфатами щелочных металлов [превращают Cr_2O_3 в $Cr_2(SO_4)_3$] либо со щелочами (образуют Cr_2O_3 хромиты $MeCrO_2$ или хроматы Me_2CrO_4 , если сплавление ведется в при-

сутствии кислорода). Можно также окислить Cr_2O_3 действием р-ров броматов щелочных металлов, сплавлением с содой на воздухе или в смеси соды с KNO_3 , $KClO_3$ и т. п. окислителями.

Окись хрома является конечным продуктом разложения на воздухе большинства соединений хрома. Cr_2O_3 может быть получена в аморфном и кристаллич.

состояниях, причем получению аморфного Cr_2O_3 благоприятствуют реакции при низких темп-рах, напр. термич. разложение $(NH_4)_2Cr_2O_7$, восстановление бихроматов щелочных металлов водородом. Технич. способы получения Cr_2O_3 — термич. разложение CrO_3 или восстановление других соединений 6-валентного Cr ($K_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_2O_7$) серой, углем, сернистым газом, органич. веществами. Cr_2O_3 используется для алюминотермич. получения хрома, в качестве пигмента, катализатора, полирующего материала, для окраски стекла и керамики и др. целей. Краски, приготовляемые на основе Cr_2O_3 , — зеленого цвета, с добавками железа — синего и черного. Они устойчивы к действию света, огня, кислорода воздуха. Катализаторы, содержащие Cr_2O_3 , находят применение в процессах дегидрогенизации ароматич. углеводородов, ароматизации парафиновых углеводородов, гидрирования и крекинга, конверсии нефтяных газов и пр.

Хрома двуокись CrO_2 — черные кристаллы, тетрагональная решетка, $a = 4,423$ Å, $c = 2,917$ Å; плотн. 4,80; теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -139,4$ ккал/моль. При разложении CrO_3 под пониженным или нормальным давлением CrO_2 не образуется, но может быть синтезирована из CrO_3 или CrO_2Cl_2 при нагревании их до $360-400^\circ$ в автоклаве под давлением кислорода в несколько сот атмосфер.

Хрома трехокись (хромовый ангидрид) CrO_3 — темно-красные игольчатые кристаллы, ромбич. решетка, $a = 4,789$ Å, $b = 8,557$ Å, $c = 5,743$ Å; плотн. 2,8; теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -138,4$ ккал/моль. При нагревании начинает разлагаться в твердом состоянии, из-за чего темп-ра плавления колеблется в интервале $170-196^\circ$. При этих темп-рах заметен летуч. При нагревании выше темп-ры плавления разлагается с выделением кислорода и образованием промежуточных соединений: бихромата хрома $CrO_3 \cdot 2H_2O$, или $Cr_2(CrO_7)_2$, и хромата хрома $CrO_3 \cdot 4H_2O$, или $Cr_2(CrO_4)_3$; разложение заканчивается ок. 500° образованием Cr_2O_3 . Хромовый ангидрид очень гигроскопичен, распадается на воздухе, твердых гидратов не образует. Растворение в воде ведет к получению р-ров *хромовых кислот*. Растворимость мало меняется с темп-рой: 62,58% (20°), 65,47% (80°). CrO_3 — сильный окислитель, нек-рые органич. вещества всыхивают при соприкосновении с ним. Получается CrO_3 при действии конц. H_2SO_4 на $Na_2Cr_2O_7$ (реже $K_2Cr_2O_7$). Применяют для приготовления р-ров, из к-рых производится электролитич. хромирование (см. *Хром*), и для получения Cr_2O_3 . Ядовит, действует гл. обр. на слизистые оболочки дыхательных путей. Допустимое присутствие CrO_3 и др. соединений 6-валентного хрома (в пересчете на CrO_3) в воздухе промышленных предприятий $0,1$ мг в 1 м³ воздуха.

Лит.: Роде Т. В., Кислородные соединения хрома и хромовые катализаторы, М., 1962. См. также лит. при ст. *Хроматы*.

Н. С. Афонский.

ХРОМА СПЛАВЫ — сплавы с преимущественным содержанием хрома или сплавы, в к-рых хром играет определяющую роль в формировании их физико-химич. свойств. Такие элементы, как Al, Be, Co, Au, Mn, Mo, Ni, Ti и W, образуют с Cr твердые р-ры при концентрациях ок. 10—15%. При больших кон-

концентрациях этих элементов возникают интерметаллич. соединения. Nb, Pd и Ta образуют с Cr твердые р-ры лишь при концентрациях до 5%; при более высоких концентрациях также возникают интерметаллич. соединения. Почти все щелочные и щелочноземельные металлы, а также Sb, Hf, In, Te, Tl, Sn и редкоземельные элементы растворяются в Cr в ничтожных количествах, а Bi, Cd Pb и Hg совершенно нерастворимы в Cr. С углеродом Cr образует три устойчивых карбида: $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 и Cr_3C_2 (см. Хром). С железом Cr образует твердый р-р в широком интервале концентраций. В интервале концентраций от 26 до 71 ат. % Cr из α -твердого р-ра Cr—Fe при достаточно медленном остывании, начиная с 820° , выпадает весьма твердая и хрупкая σ -фаза. Образование σ -фазы имеет место в сплавах Cr—Mn и Cr—Co.

Сплавы на основе Cr, как и сам Cr, обладают высокой жаропрочностью и стойкостью против окисления, но вместе с тем и большой хрупкостью. Так, сплав Cr—Fe при содержании Fe от 5 до 15% оказывается более жаропрочным, чем чистый Cr. При дальнейшем повышении содержания Fe жаропрочность сплава быстро уменьшается. Однако высокая хрупкость сплавов Cr—Fe не дает возможности обрабатывать эти сплавы давлением. Сплавы Cr—Ni с содержанием Ni до 10% и Cr—Co с содержанием Co до 30% уступают в отношении жаропрочности и статич. усталости (см. Механические свойства материалов) сплавам Cr—Fe с содержанием Fe 10—15%, и также отличаются высокой хрупкостью. Значительное повышение жаропрочности X. с. наблюдается в тройном сплаве Cr—Fe—Ta с содержанием Fe и Ta по 10%. Добавка к сплаву Cr—Fe молибдена, ниобия или вольфрама также приводит к некому возрастанию жаропрочности и предела статической усталости, но в меньшей мере, чем добавка тантала.

Высокая хрупкость сплавов на основе Cr делает эти сплавы высокочувствительными к малейшим дефектам типа микротрещин или пор. Наличие таких дефектов в структуре сплава быстро приводит его к преждевременному разрушению под действием сравнительно низких напряжений. В связи с этими серьезными недостатками сплавов на основе Cr они очень ограничительно используются в настоящее время в промышленности. Наиболее широко в металлургии используются сплавы Cr—Fe с содержанием Cr до 70%, наз. феррохромом и предназначенные для легирования сталей — для получения нержавеющей сталей (см. Железа сплавы).

Лит.: [Панасюк И. О.], Хром и его сплавы, [М.], 1961; Салли А., Хром, пер. с англ., М., 1958.
В. И. Лихтман, Л. А. Андреев.

ХРОМАТЕРМОГРАФИЯ

(хроматермография) —

экспериментальный хроматографич. прием, позволяющий более совершенно произвести разделение компонентов (см. Хроматография, газо-адсорбционная хроматография). Обострение зон при продвижении их по колонке имеет место при вытеснении изотермах сорбции компонентов. Обострения зон можно достигнуть след. образом: через колонку, содержащую сорбент, пропускают газовую смесь, подлежащую анализу. Когда шихта отработана почти до проскака по наиболее плохо сорбирующемуся компоненту, на колонку медленно надвигают электр. печь, создающую одновременно с током газа-носителя темп-ное поле. Зоны сорбции выталкиваются к концу колонки, причем обостряются их границы и происходит более четкое разделение компонентов.

Лит. см. при ст. Хроматография. К. В. Чмутов.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

— анализ двух- и многокомпонентных смесей при помощи хроматографии. Качественный X. а. осуществляют сравнением с эталонным веществом (газовая хроматография), наблюдением окраски зон или пятен (хро-

матография жидкостная колоночная, на бумаге, в тонких слоях), качественным анализом фракций элюата, радиометрич. измерениями. Количественный анализ производят измерением площадей под пиками выходной кривой (газовая хроматография), количественным анализом содержимого отделенных зон, пятен и фракций элюата. Как и при любом методе анализа, особое внимание должно уделяться подготовке образца; при проведении анализа могут иметь место термич. деструкция (газовая хроматография), каталитич. расщепление (газовая и жидкостная хроматография), окисление (хроматография на бумаге и в тонких слоях). Этих явлений избегают, проводя анализ при невысокой темп-ре, в атмосфере инертного газа и т. п. Подробнее см. соответствующие разделы в ст. Хроматография.

К. В. Чмутов.

ХРОМАТОГРАФИЯ — разделение смесей газов, паров, жидкостей или растворенных веществ сорбционными методами в динамич. условиях. В простейшем виде эти условия осуществляются при прохождении потока смеси через колонку, содержащую слой зернового сорбента. Вследствие различной сорбируемости компонентов смеси происходит их разделение по длине шихты при повторяющихся актах сорбции и десорбции в элементарных слоях; процесс подобен разделению смесей на тарельчатых ректификационных колоннах (см. Ректификация).

Хроматографич. сорбционные методы различаются по след. признакам: по средам, в к-рых производится разделение, — газовая, газо-жидкостная и жидкостная X.; по механизмам разделения — молекулярная (адсорбционная), ионообменная, осадочная и распределительная; по форме проведения процесса — колоночная, капиллярная, бумажная и тонкослойная (рис. 1).

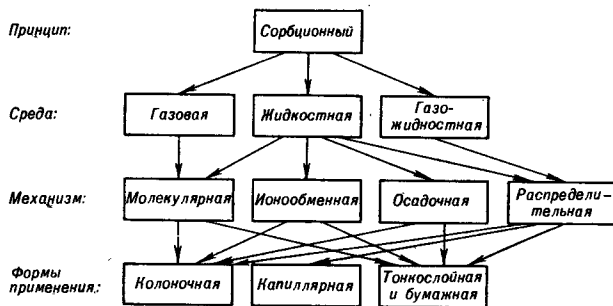


Рис. 1. Классификация хроматографических способов разделения.

Газовая хроматография. Если пропускать через трубку, наполненную зернами активного угля, поток паровоздушной смеси (напр., смесь паров бензола с воздухом), то по длине слоя угля будет иметь место распределение адсорбированных паров бензола. По истечении некоторого времени («время защитного действия») за слоем угля появятся пары бензола вначале в очень малой («проскок») и постепенно нарастающей концентрации. Время защитного действия слоя сорбента выражается формулой Н. А. Шиловой: $\theta = kL - \tau$, где θ — время защитного действия, L — длина слоя, k — коэфф. защитного действия и τ — потеря времени защитного действия, нек-рый кинетич. параметр, связанный со скоростью сорбции и неидеальностью гидродинамич. условий процесса, упаковкой зерен шихты и т. п. При бесконечно-большой скорости сорбции, равномерной укладке зерен сорбента в шихте и одинаковой по всему сечению трубки скорости потока газа величина τ равна нулю и время защитного действия будет пропорционально длине слоя. Однако эти условия никогда не соблю-

даются. Вследствие неодинаковой плотности укладки зерен проскок наблюдается не одновременно по всему сечению трубки, а прежде всего в местах с наименьшей плотностью (грануляционный эффект). Кроме того, условия течения газа у стенок трубки иные по сравнению с течением по оси (стеночный эффект) и проскок наступает скорее именно вдоль стенок.

До наступления проскока имеет место градиент

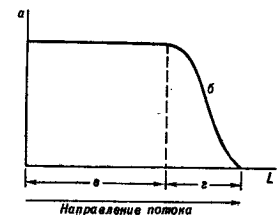


Рис. 2. Распределение сорбированного вещества по длине слоя: a — величина сорбции; L — длина слоя; b — фронтальная кривая; e — отработанный слой; z — работающий слой.

концентрации сорбированного вещества по длине слоя («работаящий слой»), рис. 2; фронтальная кривая концентрации в общем случае передвигается вдоль слоя параллельно самой себе при установившемся динамич. режиме. После проскока нарастание концентрации за слоем сорбента описывается «выходной кривой» (рис. 3). Если паровоздушная смесь содержит несколько компонентов (1, 2, 3), то первым за слоем обнаружится самый сорбируемый чистый компонент, напр. 1, затем смесь 1 и 2 и, наконец,

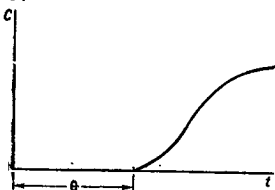


Рис. 3. Выходная кривая: C — концентрация пара вещества за слоем сорбента; t — время; θ — время зашитаго действия.

смесь 1, 2 и 3, т. е. выходная кривая будет иметь ступенчатую форму рис. 4. Такое частичное разделение смеси называется фронтальной хроматографией.

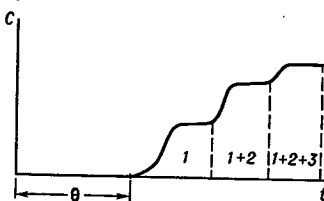


Рис. 4. Выходная кривая многокомпонентной смеси паров: C — концентрация паров веществ за слоем сорбента; t — время; θ — время зашитаго действия; 1, 2, 3 — обозначения компонентов смеси.

ных компонентов, а затем продвигать колонну инертным газом-носителем, то разделение компонентов происходит внутри самого слоя; при этом образуются зоны сорбции, передвигающиеся по слою. Если при передвижении градиенты концентраций в этих зонах увеличиваются («зоны обостряются»), то происходит

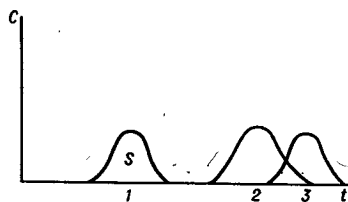


Рис. 5. Выходные кривые для газ-адсорбционной хроматографии: C — концентрация паров веществ за слоем сорбента; t — время; 1 — полное разделение; 2, 3 — неполное разделение компонентов; S — площадь под пиком.

чае неполного разделения эти кривые частично налагаются одна на другую. Величины площадей под пиками (S) отвечают относительным содержаниям компонентов в смеси.

Газо-жидкостная хроматография. Так как процесс динамич. поглощения не зависит от механизма сорб-

ции, разделение компонентов может быть основано на различной растворимости их в поглощающей среде (закон Генри). С этой целью на поверхность зерен шихты (неактивных носитель) — пемза, огнеупорный кирпич, кизельгур — наносится слой жидкости, нелетучей при условиях проведения опыта (силиконовые смазки, сквалан, аписезоновые смазки — остатки парафиновых масел с низким давлением пара, эфиры высокомолекулярных спиртов и т. п.). Такой метод разделения носит название колонной газ-жидкостной Х. Зеренный носитель набивается в колонки малого диаметра длиной от нескольких сантиметров до нескольких метров; применяется также способ нанесения жидкой фазы на стенки узкой капиллярной трубки диаметром до 0,3 мм и длиной в несколько десятков метров — капиллярная газ-жидкостная Х.

Газо-хроматографич. установка для аналитич. целей состоит в основном из колонки или капилляра, помещенных в термостат (часто с программным регулированием темп-ры), баллона с инертным газом-носителем — аргоном, водородом, азотом и т. п., снабженным редукторами для создания постоянной скорости газового потока, детектирующего устройства, преобразующего показания изменения концентрации компонентов на выходе из колонки в электрич. сигналы и самопишущего потенциометра с малым временем пробега каретки (~1 сек.). При установившемся тепловом и газовом режиме проба смеси в количестве нескольких микролитров вводится в верхнюю часть колонки через самоуплотняющуюся диафрагму (типа пробки от флакона с раствором пенициллина) при помощи микрошприца с иглой для подкожной инъекции. Детекторы для газовой Х. регистрируют изменение физич. свойств газовой смеси. Наиболее распространены катарометры и ионизационно-пламенные детекторы.

Катарометр представляет собой уравновешенный мост Уитстона, два плеча к-рого содержат переменные установочные сопротивления, а два других — сопротивления, нагреваемые током аккумуляторной батареи. Одно из этих сопротивлений находится в атмосфере газа-носителя, другое — в проточной камере, соединенной с выходом колонки. При изменении состава газа в проточной камере изменяется его теплопроводность, что вызывает увеличение или уменьшение теплоотдачи нагреваемого сопротивления. Для нити сопротивления толщиной в несколько микрон обычно применяется платина — материал с большим температурным коэфф. Изменение теплоотдачи вызывает разбаланс моста; ток разбаланса регистрируется самописцем. Катарометр позволяет обнаружить 10^{-2} — 10^{-8} молей примеси в газе-носителе.

Более чувствительными (10^{-15} моля примеси) являются пламенно-ионизационные детекторы, основанные на изменении электропроводности пламени водородной горелки. Часть газового потока, выходящего из колонки, вводит в водородное пламя микрорелки. Металлич. трубка горелки служит одним из электродов. Другой электрод вводится в пламя; электроды через высокоомное сопротивление подключаются к источнику тока напряжением ~200 в и к измерительной схеме через усилитель. Благодаря малой инерционности (объем пламени не превышает нескольких мм³), высокой чувствительности и относительной простоте устройства пламенно-ионизационные детекторы получили наибольшее распространение.

Применяются аргонные детекторы, основанные на явлении освобождения вторичных электронов при столкновении возбужденных атомов аргона (газа-носителя) с молекулами органич. веществ. Возникающий ток ионизации измеряется обычными способами. Атомы аргона возбуждаются при входе в детектор пропускаемым газом через камеру, содержащую Ra, Sr⁹⁰ или Рm¹⁴⁷, нанесенные на металлич. фольгу. Аргонным детектором можно определять до 10^{-15} моля примесей. Детекторами могут служить газовые весы Мартина, титрационные ячейки, спектрофотометры и нек-рые биол. детекторы. Для идентификации пиков применяют также масс-спектрометр, соединенный с газовым хроматографом («Хромасс»).

При разделении больших количеств исходной смеси на выходе колонки можно помещать коллектор

фракций, позволяющий получать очень чистые (99,999%) индивидуальные вещества. Приемники коллектора связываются с программирующим устройством так, что отбор фракций может совершаться автоматически при регистрации пика желаемого компонента на ленте самописца. Эта система носит название препаративной газовой Х. Методы препаративной газовой хроматографии в больших масштабах применяют в промышленности, чаще всего для разделения двухкомпонентных систем, напр. для ректификации паров летучих растворителей, для осушки воздуха, очистки мономеров и т. п.

Жидкостная адсорбционная хроматография. Процесс хроматографич. разделения можно проводить в жидкой среде, содержащей смесь растворенных веществ. Жидкостная адсорбционная хроматография была открыта в 1904 ботаником М. С. Цветом на примере разделения экстрактов пигментов из листьев растений. Так как в слое бесцветного сорбента при этом наблюдалось появление ряда окрашенных зон, процесс разделения был впервые назван Х. Эти опыты послужили фундаментом развития всех видов Х. Закономерности разделения молекулярно-растворенных веществ те же, что и в случае газо-адсорбционной Х. Применяются фронтальная и вытеснительная Х. в колонках, наполненных зернистыми сорбентами (активный уголь, силикагель, цеолиты, окис алюминия, целлюлозный порошок и т. п.). Детектирование осуществляется в проточных кюветах. Применяются кюветы, в к-рых измеряется электропроводность протекающего р-ра (кондуктометрические), оптическая плотность (фотометрические), диэлектрич. проницаемость (высокочастотные методы определения концентрации), показатель преломления (рефрактометрические), радиоактивность р-ра (радиометрические) и т. д. Очень важно, чтобы измерительная часть проточной кюветы имела малый объем; в противном случае может иметь место запаздывание и «размазывание» показаний датчика прибора.

Анализ может быть произведен также отбором фракций, для чего существуют коллекторы различных конструкций (карусельные, линейные, вертикальные и т. д.) с датчиками, позволяющие накапливать заданное число капель или определенный объем жидкости (фотоэлектрич. каплечислители и дозаторы).

Жидкостная распределительная хроматография. Этот вид Х. является аналогом газо-жидкостной Х. Смесь веществ, находящихся в р-ре, пропускаем через хроматографич. колонку, разделяется вследствие различной и обратной сорбируемости в жидкой или твердой неподвижной фазе, нанесенной на зерна сорбента. При сорбции молекул органич. веществ, растворенных в воде, неподвижной фазой могут быть масла, парафины и т. п. Так же как и в газо-жидкостной Х., разделение происходит вследствие различной растворимости компонентов в неподвижной фазе. Примером разделения органич. соединений (высших жирных к-т) может служить система, в к-рой сорбентом является порошок резины, содержащей бензол, а подвижным растворителем — смесь метилового спирта и воды.

Для разделения смесей полярных веществ (аминокислоты, производные пиридина) применяют сорбенты, хорошо удерживающие полярный неподвижный растворитель (воду); такими сорбентами являются специально обработанный силикагель и порошок целлюлозы. Подвижной фазой может служить насыщенный водный р-р фенола. В качестве сорбентов для разделения смесей аплярных веществ могут быть применены высокомолекулярные гели, напр. гель полистирола, получаемый полимеризацией в присутствии различных растворителей, удаляемых затем из готового продукта. Применение специально подоб-

ранных растворителей позволяет получать гели с порами молекулярных размеров. Разделение на таком сорбенте, помещенном в колонку, происходит вследствие различной скорости диффузии в гель молекул веществ смеси с разной длиной молекулярной цепочки. На выходе колонки появляются вещества прежде всего с большим мол. весом, хуже сорбирующиеся гелем. Этот способ разделения, проводимый на калиброванной колонке со стандартными гелями, позволяет определить содержание в смеси веществ с разной степенью полимеризации и мол. весом.

Хроматография на бумаге. Специфическим для этого вида распределительной жидкостной Х. является применение такого сорбента, как бумага из чистой целлюлозы.

Исследуемые водные р-ры в виде капель определенных размеров наносятся на нек-ром расстоянии от края бумажного листа в условиях равновесной влажности (рис. 6, 1). После испарения растворителя край листа помещается в кювету, содержащую подвижную фазу (проявитель) (рис. 6, 2). В герметич. камере,

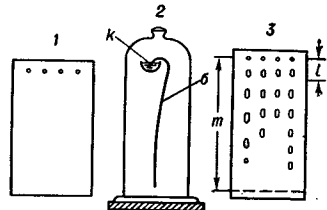


Рис. 6. Схема получения хроматограммы на бумаге: 1 — лист бумаги с нанесенными каплями; 2 — лист бумаги в камере с подвижной фазой, к — кювета, б — бумага; 3 — готовая хроматограмма, l — расстояние, пройденное пятном, m — расстояние, пройденное фронтом проявителя.

атмосфера к-рой насыщена парами подвижной фазы, начинается капиллярное передвижение последней вдоль листа бумаги. Как и в случаях газо-жидкостной и жидкостной распределительной Х. наблюдается передвижение исходного пятна по потоку проявителя. При этом происходит разделение перемещающегося пятна на отдельные пятна (рис. 6, 3); компоненты, хуже сорбирующиеся на гидратированных волокнах целлюлозы, передвигаются быстрее. Через нек-рое (длительное) время бумагу высушивают и опрыскивают р-ром специфич. индикатора, т. к. пятна отдельных компонентов могут быть визуально не наблюдаемы. Применяют также нагревание бумаги, опрысканной р-ром серной к-ты для обнаружения обуглившихся органических соединений, наблюдение свечения в УФ-свете, аутордиографию пятен радиоактивных веществ и т. п.

Для идентификации веществ опыты проводят параллельно с р-ром, заведомо содержащим искомым компонент. Можно также применять величину R_f , являющуюся отношением расстояния, пройденного пятном (рис. 6, 3, l), к расстоянию, пройденному фронтом проявителя (рис. 6, 3, m). Этот способ менее точен, так как величина R_f зависит от качества бумаги и не может быть раз навсегда установлена для какого-либо вещества. Главное требование к качеству бумаги — однородность и изотропность структуры. Нарушение этих условий ведет к искажению результатов опытов и отсутствию воспроизводимости.

Вариантами Х. на бумаге являются — д в у х м е р н а я Х., в к-рой пятна, полученные после первого разделения (рис. 7, 1), подвергаются разделению другим проявителем в направлении, перпендикулярном первому ряду пятен (рис. 7, 2); р а д и а л ь н а я Х., в к-рой пятно, помещенное в центре листа, размывается по концентрич. окружностям;

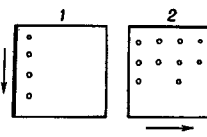


Рис. 7. Двухмерная хроматограмма: 1 — первичное разделение; 2 — разделение в перпендикулярном направлении.

электрофоретическая Х., когда к концам влажной полоски бумаги, с пятном исходной смеси посередине ее, прикладывается постоянное напряжение в несколько сотен вольт, при этом наблюдается передвижение положительно и отрицательно заряженных компонентов в направлении соответствующих полюсов. В колоночной Х. на бумаге процесс разделения происходит на бумажных дисках, плотно вставленных в цилиндр. колонну. В Х. на бумаге также возможно обращение фаз путем химич. модифицирования поверхности целлюлозы, покрытия волокон раствором каучука и т. п.

Хроматография в тонких слоях. Предложенный Н. А. Измайловым и М. С. Шрайбер вид Х. является аналогом Х. на бумаге. Различие заключается в том, что тонкие слои (0,1—0,5 мм) для хроматографии, разделения могут быть изготовлены из любого порошкообразного материала — окиси алюминия, целлюлозы, ионообменных смол, цеолитов, активного угля, силикагеля и т. п. Для получения таких слоев на стеклянных подложках существуют несложные приспособления. Благодаря отличающимся от сорбции в капиллярах бумаги гидродинамич. условиям процесс разделения проходит значительно быстрее и аппаратура не является столь громоздкой, как в случае Х. на бумаге (большие листы, камеры). Методы проявления и индикации остаются теми же. Преимущества Х. в тонких слоях — неограниченный выбор сорбента, несложная его подготовка, быстрота разделения, возможность отбора пробы из хроматограммы (скабливание пятна и его анализ). Х. в тонких слоях, как и Х. на бумаге, получила широчайшее распространение при исследовании синтетич. и природных веществ, а также и в аналитической неорганической химии.

Ионообменная хроматография. Этот вид Х. основан на применении ионообменников (см. *Иониты*, *Ионный обмен*) в колоночном процессе. Как и во всех случаях Х., разделение не зависит от механизма сорбции в динамич. условиях. Однако в то время как адсорбционная и распределительная жидкостная Х. связаны с распределением вещества между двумя фазами, согласно ур-ниями Лэнгмюра или Генри, ионообменная Х. основана на стехиометрич. отношениях, т. е. ионный обмен представляет собой химич. взаимодействие активных групп твердой фазы с ионами в растворе. Хемосорбционный характер поглощения расширяет возможности ионообменной Х. по сравнению с другими методами. Кроме фронтальной анализа и распределительной Х., существуют элюентная (элюирование — вымывание, вытеснение), комплекссообразовательная и адсорбционно-комплексобразовательная Х.

При осуществлении элюентной Х. в верхнюю часть хроматографич. колонки, наполненной, напр., катионитом в водородной форме, вводится смесь разделяемых ионов металлов. Для получения компонентов в чистом виде элюирование производят р-ром к-ты при постепенно возрастающей ее концентрации (градиентное элюирование). Если исследуется смесь элементов разных групп периодич. системы, то разделение при помощи элюирования к-той облегчается тем, что элементы разной валентности обладают различным сродством к катиониту. Сорбируемость ионов возрастает при переходе от одновалентных к двух- и трехвалентным. Приблизительную закономерность сорбируемости ионов с одинаковой валентностью можно представить рядами: Cs > Rb > K > NH₄ > Na; Ba > Sr > Ca > Mg; Zn > Cu > Ni > Co > Fe. Эти ряды не имеют характера стандартов и могут изменяться в зависимости от внешних условий, напр. от вида кислоты, применяемой при элюировании.

О комплексобразовательной Х. см. *Иониты*.

Хроматография осадочная. Основана на химич. реакциях хемосорбента с компонентами смеси растворенных веществ с образованием новой фазы — осадка. Через слой слабощелочной окиси алюминия, находящейся в колонке, пропускают раствор, содержащий ионы, дающие окрашенные гидроксиды, напр. ртути, меди и серебра. В верхней части колонки образуется желтовато-серая зона гидрата окиси ртути, ниже — голубая зона гидрата окиси меди и еще ниже — коричневая зона окиси серебра. Осадочная Х. нашла применение для экспрессного качественного анализа смесей катионов и анионов. На фоне бесцветного сорбента окраски воспринимаются глазом гораздо лучше, чем в растворе: поэтому подобный метод анализа чувствительнее, чем классический. Химич. реагент может быть предварительно адсорбирован на твердом носителе. Если через слой активного угля, помещенного в колонку и содержащего адсорбированный диметилглиоксим, пропускать раствор солей, загрязненных примесями тяжелых металлов (никеля, железа, меди и т. п.), то последние образуют труднорастворимые соединения на поверхности угля. Этот способ разделения носит название адсорбционно-комплексобразовательной Х.; примером служит быстрый способ глубокой очистки р-ров сульфата цинка, идущего на изготовление рентгеновских экранов, от следов никеля и железа, тушащих люминесценцию.

Хроматография радиоактивных элементов. Специфич. особенностями этого метода являются: а) разделение веществ, находящихся в ультрамалых (следовых) количествах, б) радиометрич. способы индикации и количественных измерений (см. *Радиометрический анализ*). Чаще всего применяют способ комплексобразовательного элюирования в ионообменных колонках, но могут применяться и все разновидности Х. Количественные определения проводят: отбором фракций вытекающего р-ра (элюата) на «мшени» для радиометрич. измерений на счетных установках (многоканальных или с алюминиевыми фильтрами), для оценки энергии излучения; измерениями в проточных счетчиках с тонкими окнами для регистрации мягкого излучения; измерениями длин зон непосредственно в слое сорбента, передвижением счетчика вдоль оси колонки.

Хроматографические колонки. Для хроматографич. разделения различных смесей применяют цилиндрические сосуды, наполняемые зерненным сорбентом. В газовой Х. колонка представляет собой трубку: металлическую (нержавеющая сталь), нейлоновую, стеклянную или кварцевую, помещаемую в термостат. Внутренний диаметр трубки обычно от 10 мм и меньше; длина ее от 1 до 10—15 м. Для удобства термостатирования трубку свертывают в спираль или изгибают фестонами. По концам трубки снабжают фланцами и накидными гайками для присоединения к прибору. Хроматографы иногда комплектуются колонками, уже наполненными адсорбентом или носителем, покрытым неподвижной фазой, состав к-рой зависит от характера разделяемой смеси.

Капиллярные колонки представляют собой капилляры из стекла, полиэтилена, чаще из нержавеющей стали. Внутренний диаметр колонки 0,1—1,0 мм, длина 10—50 м; колонку навивают на катушку. Для нанесения неподвижной фазы на внутреннюю поверхность капилляра жидкость растворяют в летучем аполиарном органич. растворителе, продавливают раствор через капилляр и испаряют растворитель продувкой чистым сухим инертным газом. Толщина слоя неподвижной фазы составляет обычно 3—5 мк.

Колонки для жидкостной Х. изготовляют из стекла, кварца, полиэтилена, фторопласта, в зависимости от химич. свойств среды. Размеры колонок разнообразны, что связано с количествами разделя-

мой смеси и навески сорбента (от нескольких миллиграмм до сотен грамм), от гидродинамич. условий опыта и т. п.

Простейшая хроматографич. колонка представляет собой стеклянную трубку с оттянутым нижним концом и впаянной сеткой или пористой пластинкой, на которую помещают слой сорбента. Очень важным является равномерная набивка колонки. Снаряжение провадывается часто просасыванием через колонку водной суспензии зерен сорбента. Слой сухих сорбентов уплотняется помещением колонки на вибратор. Неравномерность упаковки может привести к большим стеночным и градуляционным эффектам и свести на нет хроматографич. разделение вследствие искажения форм зон.

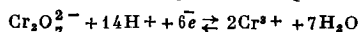
Нижнюю часть больших колонок (рис. 8) снабжают сифонной трубкой 1, поднимающейся до верхнего уровня слоя сорбента и снабженной на конце краном 2 для регулировки скорости истечения жидкости. Сифонная трубка предохраняет колонку от полного опорожнения при прекращении опыта; т. обр., слой сорбента все время находится в жидкости. Верхнюю часть колонки часто снабжают резервуаром 3 для раствора. В случае необходимости проведения опыта при высокой или пониженной темп-ре колонки изготавливают с рубашкой 4 для циркуляции нагревающей или охлаждающей жидкости или помещают в автоклав, снабженный приспособлениями для ввода и отвода раствора под соответствующим давлением.

Равномерность подачи жидкости в колонку для прецизионных и продолжительных опытов обеспечивается поддержанием постоянного уровня в питающем резервуаре (сосуд Мариотта) либо, что лучше, поршневыми, шестеренчатыми или мембранными микронасосами.

Лит.: Рачийский В. В., Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии, М., 1964; Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М., Газовая хроматография, М., 1962; Газовая хроматография. Тр. III Междунар. симпозиума по газовой хроматографии в Эдинбурге, пер. с англ., под ред. А. А. Жуховицкого и Н. М. Туркельтауба, М., 1964; Газо-жидкостная хроматография. Сб. переводов, вып. 1—2, М., 1961—63; Берчфилд Г., Сторрс Э., Газовая хроматография в биохимии, пер. с англ., М., 1964; Молекулярная хроматография. Сб. статей, М., 1964; Фукс Н. А., Распределительная хроматография и ее место среди других хроматографических методов, в кн.: Исследования в области хроматографии. Тр. Всес. совещания по хроматографии..., М., 1952; Хроматография, ее теория и применение. Тр. Всес. совещания по хроматографии, М., 1960; Хроматография на бумаге, под ред. И. М. Хайса и К. Мацека, пер. с чеш., М., 1962; Хроматография в тонких слоях, пер. с нем., под ред. К. В. Чмутова, М., 1965; Ионобменные сорбенты в промышленности. [Сб. ст.], М., 1963; Гельфериш Ф., Иониты. Основы ионного обмена, пер. с нем., 1962; Ласкорин В. Н., Смирнова Н. М., Гантман М. Н., Ионобменные мембраны и их применение, М., 1961; Ионобменная технология. Сб. статей, под ред. К. В. Чмутова, М., 1965; Исследования в области ионобменной хроматографии. Тр. совещания по применению ионобменной хроматографии в медицинской и пищевой промышленности, М., 1957; Исследование свойств ионобменных материалов. Сб. статей, под ред. К. В. Чмутова, М., 1964; Осборн Г., Синтетические ионобменники, пер. с англ., под ред. К. В. Чмутова, М., 1964; Чмутов К. В., Хроматография, М., 1962; Чмутов К. В., Авгуль В. Т., Автоматические приборы в колоночном хроматографическом анализе, М., 1961.

К. В. Чмутов.

ХРОМАТОМЕТРИЯ (бихроматометрия) — титриметрич. метод анализа, основанный на применении р-ра бихромата калия. Нормальный окислительный потенциал системы бихромат — хром (III) равен 1,36 в:



но в обычных условиях титрования значение его несколько ниже (см. таблицу).

Реальные (формальные) потенциалы системы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$

Кислота	Концентрация кислоты (М)	$E_0 \text{ Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, в
HCl	0,1	0,93
HCl	1	1,00
HCl	2	1,05
HCl	4	1,10
H_2SO_4	1	1,03
H_2SO_4	2	1,11
H_2SO_4	4	1,15
H_2SO_4	8	1,35
HClO_4	1	1,025

Стандартным р-ром в Х. служит 0,1 н. р-р бихромата калия, приготовленный по точной навеске (экв. в. 49,03). Бихромат калия — окислитель менее сильный, чем перманганат калия, и поэтому его применение более ограничено. Однако он имеет ряд преимуществ: бихромат калия сам может служить исходным веществом для установки титра растворов; р-ры $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ очень устойчивы; кислые р-ры бихромата при кипячении не разлагаются; бихромат труднее восстанавливается органич. веществами, чем перманганат калия; титрование бихроматом калия [напр., Fe (II)] м. б. проведено в присутствии относительно больших количеств соляной к-ты. Бихромат-ионы реагируют с заметной скоростью только в достаточно кислой среде. Индикаторами при хроматометрич. определениях являются дифениламин, дифениламинсульфокислота, фенилантралиновая к-та. Х. широко используют при титровании Fe (II) в солянокислом р-ре (1—2 н. HCl). Двухвалентное железо часто применяют для восстановления различных окислителей. Если реакция не проходит мгновенно, то Fe (II) прибавляют в избытке и, когда реакция закончится, избыток реагента оттитровывают р-ром $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; в большинстве случаев можно титровать и другими окислителями: перманганатом, сульфатом церия, ванадатом. Хроматометрически можно определять ряд металлов после их предварительного восстановления: уран (IV), медь (I), вольфрам (III), титан (III), молибден (III), теллур и др. Бихромат калия м. б. использован для определения ряда органич. веществ.

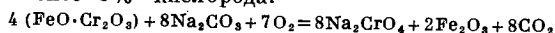
Лит.: Кольтгоф И. М. [и др.], Объемный анализ, пер. с англ., т. 3, М., 1961, а также см. при ст. Аналитическая химия и Объемный анализ.

И. П. Ефимов.

ХРОМАТЫ — соли хромовой кислоты H_2CrO_4 . В более широком смысле к Х. относятся также и изополихроматы — соли изополихромовых к-т (см. Хромовые кислоты). Монохроматы, или просто Х., обычно желтого или желто-оранжевого цвета, известны для многих элементов; наиболее важны Х. щелочных металлов. Хромат-ион CrO_4^{2-} способен изоморфно замещаться в кристаллич. решетке другими тетраэдрич. ионами (SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , MnO_4^{2-} и др.). При подкислении р-ра монохроматы превращаются в бихроматы, производные двуххромовой к-ты $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — соли оранжево-красного цвета, известные гл. обр. для щелочных и щелочноземельных металлов. Трихроматы (от $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$) и тетрахроматы (от $\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$) — соли красного цвета, полученные для щелочных металлов при сильном подкислении р-ров соответствующих бихроматов конц. азотной к-той или из р-ров бихроматов, в к-рых содержится значительное количество хромового ангидрида. В лабораторной практике из Х. важными являются K_2CrO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (см. Калия хромат), для технич. использований — Na_2CrO_4 и $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Натрия хромат из р-ра до 19,52° кристаллизуется в виде моноклинных сильно гигроскопичных

кристаллов $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ с плотн. 1,483; от 19,52° до 26,6° кристаллизуется $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, от 26,6° до 62,8° $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; выше 62,8° обезвоживается. Безводный Na_2CrO_4 — желтые ромбич. кристаллы, $a = 5,922 \text{ \AA}$, $b = 9,249 \text{ \AA}$, $c = 7,215 \text{ \AA}$; изоморфен с Na_2SO_4 , плотн. 2,72, т. пл. 790°, $\Delta H_{298}^\circ = -317,6 \text{ ккал/моль}$. Растворимость Na_2CrO_4 80,18 г в 100 г H_2O (19,5°). Хромат натрия — первичный продукт переработки хромита FeCr_2O_4 на соединения хрома. Тонко измельченный хромит подвергается обжигу с содой и доломитом при 1150—1200° путем нагревания топочными газами, содержащими не менее 8% кислорода:



Образовавшийся Na_2CrO_4 выщелачивают из спека и после отделения от примесей р-р упаривают и подвергают кристаллизации для получения Na_2CrO_4 или перерабатывают на бихромат натрия (см. ниже). Применяют Na_2CrO_4 в тех же областях, что и $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, однако реже, т. к. он содержит меньше CrO_3 . Важнейшими потребителями Na_2CrO_4 являются произ-во пигментов, крашение (как протравы), органич. синтез (окислитель), фотография и т. д.

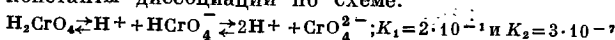
Натрия бихромат при обычных условиях существует в виде $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — оранжево-красные рассыпающиеся моноклинные кристаллы, $a = 6,05 \text{ \AA}$, $b = 10,5 \text{ \AA}$, $c = 12,6 \text{ \AA}$, $\beta = 94,9^\circ$; плотн. 2,525. При нагревании теряет воду. Из раствора безводная соль выделяется выше 84,6°; т. пл. 356°, начало разложения выше 400° (с образованием Na_2CrO_4 , Cr_2O_3 и O_2). Хорошо растворим в воде (в $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на 100 г H_2O : 180,8 (20°), 434,9 (100°). Получают $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ двукратной обработкой р-ра Na_2CrO_4 (см. выше) углекислым газом под давлением до 18 атм или под действием H_2SO_4 . Используют для приготовления дубителей, пигментов, обработки металлов с целью повышения их устойчивости против коррозии, как протраву в текстильной пром-сти.

Аммония бихромат $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — оранжевые моноклинные кристаллы, плотн. 2,15. Растворимость в 100 г H_2O 30,8 г (15°), растворим в спирте. При нагревании до 185° начинает разлагаться без плавления: $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Получают из $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ путем обменной реакции с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Используют в фотографии, пиротехнике, литографии, химич. лабораториях как реактив, для получения азота и Cr_2O_3 .

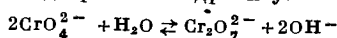
Сильные окислительные свойства хроматов и хромового ангидрида находят использование для очистки стеклянной химич. посуды в лаборатории т. наз. хромовой смесью. Для этого используют, напр., р-р обезвоженного $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в конц. H_2SO_4 . Такая смесь не должна соприкасаться с органич. жидкостями; из-за выделения летучего CrO_3 ее следует хранить под тягой или в сосуде, накрытом стеклом. Менее опасен в работе, но менее эффективен р-р 12 ч. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 70 ч. H_2O и 22 ч. конц. H_2SO_4 (по весу).

Лит.: Позин М. Е., Технология минеральных солей, 2 изд., М., 1961; Богачов Г. Н., Производство хромовых соединений, Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 6, 714; Поляк А. М., Состояние и перспективы производства соединений хрома, Ж. Всес. хим. о-ва, 1962, 7, № 1, 56. Н. С. Афонский.

ХРОМОВЫЕ КИСЛОТЫ — кислоты, соответствующие 6-валентному хрому. Образуются при растворении хромового ангидрида CrO_3 в воде, в свободном состоянии не выделены; общая ф-ла $x\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где x изменяется от 1 до 4. Водные р-ры красного цвета. Хромовая к-та H_2CrO_4 — электролит средней силы; константы диссоциации по схеме:



Ион CrO_4^{2-} подвергается гидролизу:



Для хромовой к-ты характерна полимеризация с образованием изополихромовых к-т — двуххромовой ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), трихромовой ($\text{H}_3\text{Cr}_3\text{O}_{10} = 3\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и тетрахромовой ($\text{H}_4\text{Cr}_4\text{O}_{13} = 4\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Двуххромовая к-та — более сильная, чем хромовая, ее константа диссоциации $K_2 = 2 \cdot 10^{-2}$. Повышению степени полимеризации в водных р-рах хромового ангидрида способствуют рост его концентрации и увеличение содержания ионов водорода. Хромовой к-те соответствуют соли — хроматы, изополихромовым к-там — изополихроматы (см. Хроматы). Как и другие соединения 6-валентного хрома, Х. к. являются окислителями, ядовиты (см. Хрома окислы). Р-ры хромовой к-ты используют для электролитич. выделения из них хрома при хромировании (см. Хром). Лит. см. при ст. Хром, Хроматы, Хрома окислы.

Н. С. Афонский.

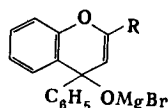
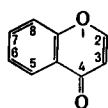
ХРОМОМЕТРИЯ — титриметрич. метод количественного анализа, основанный на применении р-ров солей 2-валентного хрома (CrCl_2 , CrSO_4). Нормальный потенциал системы $\text{Cr}^{III}/\text{Cr}^{II}$ составляет $-0,40 \text{ в}$ относительно нормального водородного электрода. Растворы солей 2-валентного хрома представляют самые энергичные восстановители, используемые в аналитич. химии в виде титрованных р-ров. Титрование проводят в атмосфере недеятельного газа (CO_2 , N_2). Несмотря на низкий потенциал, титр р-ров солей 2-валентного хрома не изменяется длительное время при условии их правильного приготовления и хранения. Точку эквивалентности при титровании устанавливают потенциометрич. и амперометрич. (с вращающимся платиновым микроанодом) методами или с применением химич. индикаторов. При потенциометрич. титрованиях наилучшим индикаторным электродом является вольфрамный. Менее пригоден в ряде случаев (напр., при титровании Ti^{IV}) платиновый индикаторный электрод вследствие того, что на его поверхности протекает реакция: $2\text{Cr}^{2+} + 2\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2$. Это приводит к уменьшению величины скачка потенциала в конечной точке титрования, а также — к неустойчивым значениям потенциалов. Применяют также графитовый или ртутный индикаторный электрод.

Хромометрич. методом определяют большое число элементов (Cu^{II} , Ag^I , Au^{III} , Hg^{II} , Ce^{IV} , Sn^{IV} , Ti^{IV} , NO_3^- , Sb^{III} , Bi^{III} , V^{V} , Se^{IV} , Te^{IV} , Cr^{VI} , Mo^{VI} , W^{VI} , U^{VI} , Re^{VII} , Fe^{III} , Co^{II} и др.), органические соединения с двойной и тройной связью, хиноны, азо-, нитро- и нитрозосоединения и др. Поскольку ионы многих элементов восстанавливаются при различных потенциалах, то удается последовательно определять несколько элементов в одном р-ре, напр. Fe^{III} — Cu^{II} — Ti^{IV} , Fe^{III} — Mo^{VI} , Fe^{III} — W^{VI} и др.

Растворы солей двухвалентного хрома применяют при анализе легированных сталей, ферротитана, ферромolibдена, ферровольфрама, различных цветных сплавов, концентратов, органических соединений и других материалов.

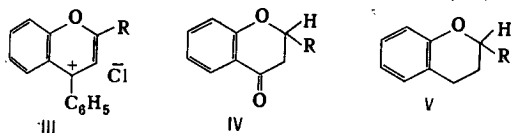
Лит.: Бусев А. И., Применение соединений двухвалентного хрома в аналитической химии, М., 1960. А. И. Бусев.

ХРОМОНЫ (бензо-γ-пираны) — α, β-ненасыщенные гетероциклич. кетоны; простейший хромон (I) —



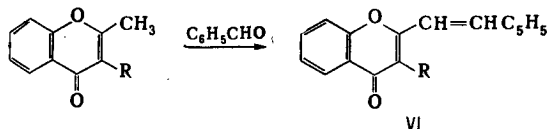
бесцветные иглы, т. пл. 59°. За исключением оксима кетонные производные I образуются с трудом. Кислород карбонильной группы Х. может быть замещен серой (с помощью P_2S_5) или двумя атомами Cl (хлористым оксалидом). Mg-органич. соединения присоединяются к Х. по карбонилу с образованием соли γ-хроменола (II), из к-рой при действии к-т образуются

соли бензпирилия (III). Восстановление X. приводит к разным продуктам в зависимости от природы восстановителя: к пинакону, к хроманону (IV) и хро-

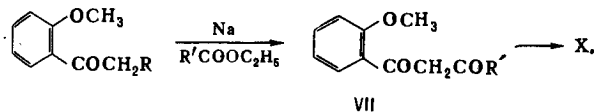


ману (V). Окисление X. может служить методом определения их структуры.

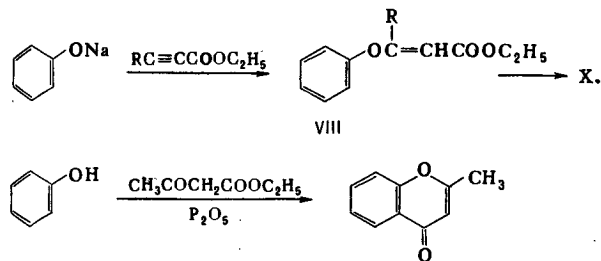
С кислотами X. образуют оксониевые соединения, из к-рых они могут быть регенерированы при разбавлении водой. X. расщепляются щелочами; в мягких условиях при этом образуются *о*-окси- β -дикетоны, в жестких — идет дальнейшая деструкция β -дикетонов. При обработке X. NH_3 или первичными аминами образуются азотистые производные дикетонов. Бензольное кольцо X. менее склонно к реакциям электрофильного замещения, чем бензол. 2,3-Диметилхромон нитруется и сульфuriруется в положение 6. X., содержащие оксигруппы, замещаются так же легко, как фенолы. X. образуют комплексы с солями тяжелых металлов. В отличие от других алкил-X., 2-метил-X. с ароматич. альдегидами образует стирилхромоны (VI).



X. получают циклизацией окси- и алкокси-дикетонов (VII).



В других методах синтеза исходят из фенола, к-рый превращают в X., либо через стадию β -феноксикарбонных кислот (VIII), либо конденсацией с эфиром β -кетокислоты.



К производным X. относятся нек-рые красители растений — флавоны и хроманы. Система последних лежит в основе строения токоферолов.

Лит.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдер-фила, пер. с англ., т. 2, М., 1954, с. 172—213. И. С. Ахрем.

ХРОМОПРОТЕИДЫ — сложные белки, содержащие окрашенные простетич. группы, придающие цвет соединению; могут быть отнесены к пигментам (см. Пигменты биологические). Важнейшую группу X. составляют белки, в состав простетич. группы к-рых входит гем. К этой группе относятся такие окрашенные в красный цвет дыхательные белки, осуществляющие транспорт кислорода в организме, как гемоглобин, миоглобин и др., а также нек-рые

важнейшие окислительно-восстановительные ферменты: цитохромы, каталаза, пероксидазы.

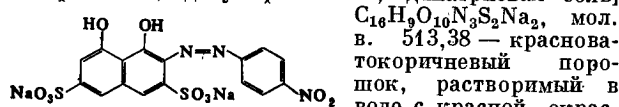
X. с флавиннуклеотидами в качестве простетич. группы образуют флавопротеиды, имеющие, как правило, желтую окраску.

Особую группу образуют зеленые пигменты фотосинтеза, содержащие комплекс порфирина с Mg: хлорофилл, бактериохлорофилл и не содержащие Mg белки — фикобилины.

К X. можно также отнести меланопротеиды — буро-зеленые пигменты панциря ракообразных, дающие при нагревании каротиноид астацин, а также группу антибиотиков актиномицинов, содержащих феноксазиновый хромостероид.

Лит.: Дыхательные ферменты, пер. с англ., под ред. В. А. Энгельгарда, М., 1952; Михлин Д. М., Биохимия клеточного дыхания, М., 1960; Вгоскшан Н., Angew. Chem., 1960, 72, № 24, 939. В. Б. Спиричев.

ХРОМОТРОП 2Б [4-нитробензол-(1-азо-2)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота, динатриевая соль]

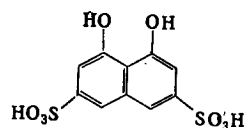


$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_3\text{S}_2\text{Na}_2$, мол. в. 513,38 — красноватокоричневый порошок, растворимый в воде с красной окраской, нерастворим в этаноле. Максимумы поглощения X. в водном р-ре: $\lambda = 529,5$ мкм и 505 мкм. При прибавлении борной к-ты к фиолетовому р-ру реагента в конц. H_2SO_4 окраска р-ра становится голубой. Получают X. взаимодействием диазотированного *п*-нитроанилина с хромотроповой к-той в содово-щелочном р-ре. X. применяют для обнаружения борной к-ты, боратов, германия и нек-рых др. элементов; для фотометрич. определения бора ($\lambda = 620$ мкм). Чувствительность определения бора 0,07 мкг/мл, бор можно определять в сложнелегированных сплавах, минералах, рудах.

И. П. Ефимов.

ХРОМОТРОПОВАЯ КИСЛОТА (1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота) $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8\text{S}_2$, мол. в. 320,31 — белое кристаллич. вещество

(кристаллизуется с 2 мол. H_2O), хорошо растворима в воде. Получают X. к. сплавлением 8-хлор- или 8-амино-нафтол-1-сульфокислоты-3,6 со щелочами. Водный р-р X. к. с раствором FeCl_3 дает темно-зеленое окрашивание, с р-ром Ti (IV) — красно-бурое. Обычно X. к. применяют в виде динатриевой соли (хромотрон), к-рая кристаллизуется в виде белых игл с 2 мол. H_2O . Эта соль хорошо растворима в воде, мало растворима в спирте (0,62 г на 100 г спирта, 15° С) и эфире. Водный р-р соли имеет обычно буроватую окраску. Разбавленный водный р-р X. к. при облучении УФ-светом дает голубую флуоресценцию, яркость к-рой зависит от концентрации к-ты и возрастает при увеличении pH, что используется при кислотно-основных титрованиях. Применяют X. к. для обнаружения Ti (IV), Cr(VI), Fe (III), Mo (VI), Hg (II) и др. элементов, а также перхлорат-иона, окислителей, серина; для определения Ti (IV), Cr (VI). Этот реагент образует различные окрашенные соединения с Ti (IV) в зависимости от кислотности; реакция наиболее чувствительна при pH выше 4 (оранжево-желтая окраска), однако при этом значении pH определению титана мешают многие элементы. Фотометрич. определение Ti (IV) с X. к. выполняют в конц. H_2SO_4 (пурпурная окраска), $\lambda = 535$ мкм. Пользуясь X. к., определяют титан в чугунах, сталях, шлаках и др. материалах. X. к. также применяют для определения Cr (VI) (красная окраска); возможно определение хрома в железе, сталях. С окислителями X. к. дает красное или оранжевое окрашивание. В настоящее время синтезированы многие производные X. к. 2,7-Ди-



хлорхромотроповая к-та используется для определения Fe (III) и Ti (IV). Широкое применение находят моно- и бисазопроизводные на основе X. к. (см. Арсеназо). Нек-рые моноазопроизводные X. к., напр. (I), применяют как металлоиндикаторы для комплексно-метрического определения нек-рых элементов, напр. скандия.

Лит.: Welcher F. J., Organic analytical reagents, v. 2, N. Y.—la. o.l., 1948; Савян С. В., Дедков Ю. М., Ж. аналит. химии, 1964, 19, № 1, 21. И. П. Ефимов, В. А. Бодня.

ХРОМОФОРЫ — ненасыщенные группы атомов, присутствие к-рых в органич. веществах считалось ответственным за окраску соединений (греч. «хрома» — цвет, «форео» — несущ). Хромофорно-ауксохромная теория (О. Витт, 1876—88) была первой попыткой объяснить явление цветности с конституционных позиций. К числу наиболее распространенных X. относятся: $-N=N-$, NO_2 , NO , $>CO$, $-CH=CH-$; эффект действия различных X. неодинаков.

Вещества, содержащие X., были названы хромогенами; такие соединения еще не являются красителями, т. к. цвет их обычно слабый и они не способны связываться с текстильным волокном. После введения в хромоген таких групп, как OH, SH, NH₂, NHR и др., названных ауксохромами, соединения приобретает сходство с волокном и цвет его становится интенсивнее.

Современные представления о влиянии заместителей на цвет соединений — см. Цветности теория.

Лит.: Коган И. М., Химия красителей, 3 изд., М., 1956, с. 25, 40—42; Вексатараман К., Химия синтетических красителей, пер. с англ., т. 2, Л., 1957, с. 374, 375, 392—94, 407—09. С. Н. Буренко.

ХРУПКОСТЬ — состояние твердого тела, в котором остаточные деформации под действием внешних сил либо отсутствуют вплоть до разрушения, либо весьма малы. При обычных условиях (комнатная темп-ра, нормальное давление), как правило, это состояние свойственно неметаллич. твердым телам с ковалентными, ионными или иными связями между атомами (молекулами). Встречаются отдельные исключения из этого правила, как, напр., кристаллы AgCl, графит, молибденит MoS₂ и нек-рые другие, к-рые обладают значительной пластичностью. Металлы, весьма пластичные при обычных условиях, также могут быть переведены в хрупкое состояние либо понижением темп-ры, либо выбором внешней среды, в к-рой происходит деформация. Так, исключительно пластичные монокристаллы цинка при понижении темп-ры до ~100° хрупко рвутся без сколько-нибудь значительной пластич. деформации. То же самое происходит с монокристаллами цинка и при комнатной темп-ре, если растяжение производить под поверхностью ртути (см. Адсорбционное понижение прочности). Наоборот, весьма хрупкие в обычных условиях кристаллы NaCl при растяжении в теплой воде дают значительную пластич. деформацию перед разрывом. Значительное всестороннее давление также способствует переходу от хрупкости к пластичности. Так, мрамор и гранит — хрупкие в обычных условиях минералы, способны давать значительную пластич. деформацию, если их растягивать при всестороннем давлении до 5000 атм. Повышение темп-ры также обычно способствует переходу от X. к пластичности.

Лит. см. при ст. Механические свойства материалов. В. И. Лихтман.

ХРУПКОСТЬ ПОЛИМЕРОВ — свойство стеклообразных и кристаллич. полимерных тел разрушаться при малых упругих деформациях (без развития высокоэластич. или пластич. деформаций). Х. п. проявляется в тех случаях, когда разрушение тела происходит быстрее, чем развитие вынужденной высокоэластич. деформации (см. Эластичность полимеров, Механические свойства полимеров).

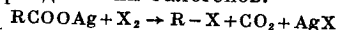
Для всех твердых полимерных тел (стеклообразных и кристаллич.) предел вынужденной высокоэластич-

ности $\sigma_{вз}$ возрастает с понижением темп-ры быстрее, чем разрывное напряжение σ_r , а вблизи темп-ры стеклования аморфных полимеров или темп-ры плавления кристаллич. полимеров всегда выполняется условие $\sigma_r < \sigma_{вз}$. Поэтому темп-рная область твердого состояния полимера подразделяется на две подобласти, в к-рых выполняются неравенства $\sigma_r > \sigma_{вз}$ (более высокие темп-ры) и $\sigma_r < \sigma_{вз}$ (более низкие темп-ры). Отсюда следует, что в области темп-р, в к-рой выполняется условие $\sigma_r < \sigma_{вз}$, разрушение происходит раньше, чем развитие вынужденной высокоэластич. деформации, т. е. это область хрупкости полимерных тел.

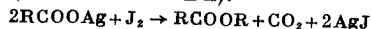
Температура хрупкости, т. е. темп-ра перехода от нехрупкого состояния к хрупкому, существенно зависит от условий ее измерения, влияющих на σ_r и $\sigma_{вз}$, и поэтому имеет смысл лишь при указании условий эксперимента. Так, напр., темп-ра хрупкости повышается с ростом скорости нагружения. Х. п. зависит от строения макромолекул, а также от структуры надмолекулярной полимеры.

Определение темп-ры хрупкости производят различными методами, в основе к-рых всегда лежит требование, чтобы полимерное тело при заданном режиме быстрой деформации сохранило свою целостность. Напр., определяется минимальная темп-ра, при к-рой полимерное призматич. тело, лежащее на двух опорах, выдерживает удар маятника с заданной энергией, или минимальная темп-ра, при к-рой движущийся полимерный образец выдерживает без разрушения изгиб при ударе о твердое препятствие и т. п. Естественно, что любое изменение параметров испытания (толщины образца, расстояния между опорами, энергии маятника, скорости удара о препятствие и т. п.) влияет на скорость возрастания и максимальные величины механич. напряжений в образце, т. е. на значение темп-ры хрупкости.

ХУНСДИКЕРА — БОРОДИНА РЕАКЦИЯ — синтез органич. галогенидов из серебряных солей карбоновых к-т при действии галогенов:

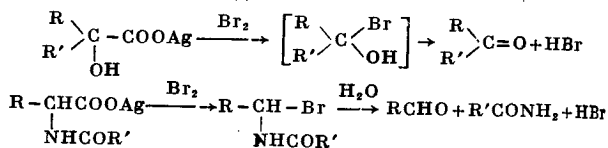


Изменением соотношения реагентов можно направить реакцию в сторону образования сложных эфиров (реакция Симонии):

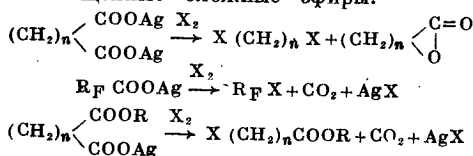


X.—Б. р. применяют в основном в алифатич. ряду. Выход падает от первичных к третичным алкилгалогенидам; длина цепи и присутствие заместителей, занимающих любое положение, кроме α -положения, мало сказываются на результате реакции.

α -Окси, α -амино- и α -ациламинокислоты при X.—Б. р. дают альдегиды и кетоны:

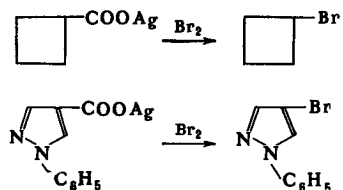


Поликарбоновые или галогенкарбоновые кислоты дают ди- и полигалогенопроизводные наряду с лактонами кислот; кислые сложные эфиры превращаются в галогенозамещенные сложные эфиры:



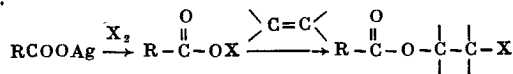
X.—Б. р. применима к синтезу алициклич., ароматич. и гетероциклич. галогенидов, а также для полу-

ления галогенозамещенных стероидов:

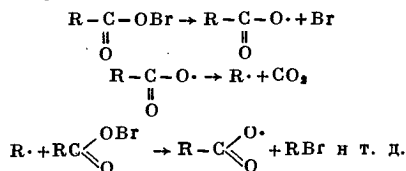


Соли кислот, содержащие группировки, реагирующие с галогенами (напр., кратные связи), не применяются.

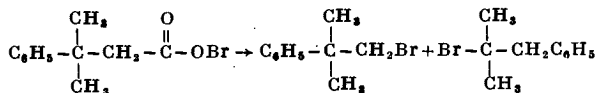
Первая стадия X.—Б. р. состоит в образовании ацилгипогалогенитов, к-рые часто могут быть выделены или в виде комплексов с избытком серебряной соли, или в виде галогеноэфиров, если в системе присутствует неопределенное соединение (реакция Прево).



Промежуточно образующиеся гипогалогениты далее разлагаются, по-видимому, по цепному свободно-радикальному механизму:



X.—Б. р. часто осложняется перегруппировками:



Начиная с 1936, реакция подробно изучалась Х. Хунсдикером; открыта была в 1861 А. Бородиным.

Лит.: Вильсон Ч. В., в кн.: Органические реакции, сб. 9, пер. с англ., М., 1959, с. 445; Серрей А., Справочник по органическим реакциям, пер. с англ., М., 1962, с. 261; Johnson R. G., Ingham R. K., Chem. Rev., 1956, 56, № 2, 219. Н. П. Гамбарян.

Ц

ЦВЕТНАЯ ФОТОГРАФИЯ — способы получения фотографич. изображений с передачей цветов объектов съемки.

Цвет — зрительное восприятие световых потоков с длинами волн в пределах от 400 до 700 мкм (видимый спектр). В сетчатой оболочке глаза имеются три вида колбообразных клеток, реагирующих на световые воздействия: клетки, реагирующие на лучи с длиной волны 400—500 мкм и вызывающие в зрительных центрах ощущение синего цвета; клетки, реагирующие на лучи с длиной волны 500—600 мкм и вызывающие ощущение зеленого цвета; клетки, чувствительные к лучам с длиной волны 600—700 мкм и вызывающие ощущение красного цвета. Эти три цвета принято считать основными или первичными. Парное восприятие лучей первой и второй трети спектра, второй и третьей, первой и третьей вызывает ощущение соответственно цветов голубого, желтого и пурпурного. Эти цвета наз. дополнительными к основным цветам (до белого). Для одного и того же наблюдателя одинаковые по спектральному составу световые потоки имеют одинаковый цвет, но одинаковые по цветовому зрительному ощущению световые потоки могут иметь различный спектральный состав. Опыт показывает, что любое цветовое зрительное ощущение можно воспроизвести смесью монохроматич. световых потоков красного ($\lambda = 650$ мкм), зеленого ($\lambda = 530$ мкм) и синего ($\lambda = 460$ мкм). Напр., смешивая синие и желтые монохроматич. лучи определенных длин волн, можно получить зеленый цвет, визуально неотличимый от цвета зеленого участка спектра, несмотря на то, что в смешанном световом потоке нет зеленых спектральных лучей.

Цветность — свойство вызывать определенное зрительное ощущение в соответствии со спектральным составом отражаемого телом света. Физич. основы цветности заключаются в избирательном поглощении веществом лучей из падающего на него белого светового потока и аддитивном восприятии глазом прошедших через вещество или отраженных им лучей. Сущность т. наз. субтрактивного (вычитательного) получения цвета состоит в том, что цвета образуются в результате поглощения части лучей из состава белого света. Так, поглощая лучи синей трети спектра, получают желтый цвет; зеленой — пурпурный; красной — голубой; синей и зеленой — красный; зеленой и красной — синий; синей и красной — зеленый; синей, зеленой и красной — черный.

Цвета подавляющего большинства окружающих тел природы воспринимаются при участии лучей всех трех цветовых зон спектра, но обычно при значительном преобладании в этой смеси лучей какой-либо одной зоны. Т. о., цвет окружающих предметов зависит от поглощения лучей отдельных участков спектра. Избирательное поглощение лучей зависит от химич. природы (т. е. от состава и строения) веществ. Цвет веществ является, т. о., дополнительным к цвету поглощенных им лучей.

Цветное фотографирование базируется на трехкомпонентной теории цветового зрения и сводится к получению фотографич. путем изображения из трех веществ, избирательно поглощающих свет. Напр., если нужно фотографически воспроизвести цвет зеленой листвы, определяемый поглощением красных лучей хлорофиллом и синих лучей каротином и ксантофиллом, то следует получить в фотографич. слое вещества, так же поглощающие красные и синие лучи, как их поглощают указанные пигменты зеленого листа.

Для цветного фотографич. воспроизведения объекта следует получить три совмещаемых по контурам изображения: одного, поглощающего синие лучи (желтого), печатаемого с негатива, полученного при съемке с синим светофильтром; второго, поглощающего зеленые лучи (пурпурного), печатаемого с негатива, полученного при съемке с зеленым свето-

фильтром; и третьего, поглощающего красные лучи (голубого), печатаемого с негатива, полученного при съемке с красным светофильтром.

Широкое распространение получил субтрактивный способ Ц. ф. на трехслойных фотографических материалах (пленки, фотобумага), обрабатываемых по принципу «цветного проявления». Пленки (негативная и позитивная) имеют три галогеносеребряных слоя, каждый из к-рых чувствителен к одной трети спектра. Обычно пленки имеют след. строение. Непосредственно на основе находится слой, сенсibilизированный к лучам красной трети спектра; над ним расположен средний слой, чувствительный к зеленому. На нем находится желтый цветоделаящий слой — светофильтр, к-рый изолирует два сенсibilизированных слоя от действия синих лучей, прошедших через верхний слой. Самый верхний слой не сенсibilизирован и чувствителен только к лучам синей трети спектра.

Сущность цветовоспроизведения на трехслойных пленках легко проследить на примере пленок, обрабатываемых «с обращением», т. е. дающих после обработки позитивное изображение. В трех слоях пленки при фотографировании и обычном черно-белом проявлении образуются три серебряных цветоделенных изображения (см. схему на стр. 769). При прямом получении фотографич. изображения по способу обращения и по правилу субтрактивного цветовоспроизведения в каждом слое на месте невозстановленного галогенида серебра должно быть получено изображение из вещества, поглощающего те лучи, к-рые вызвали в этом слое образование цветоделенного негативного изображения. Таким образом, в верхнем слое, чувствительном к синим лучам, должно быть образовано частичное изображение из красителя, поглощающего синие лучи (желтого); в среднем слое, чувствительном к зеленым лучам, — частичное изображение из красителя, поглощающего зеленые лучи (пурпурного); в нижнем слое, чувствительном к красным лучам, — частичное изображение из красителя, поглощающего красные лучи (голубого).

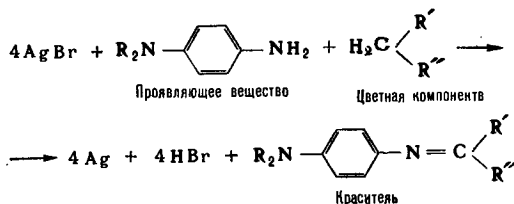
Образование в слоях трехслойной пленки красителей, поглощающих те лучи, к к-рым были чувствительны эти слои, проводится путем цв е т н о г о п р о я в л е н и я. Последнее представляет собой процесс, при к-ром происходит проявление скрытого фотографич. изображения галогеносеребряного слоя *проявляющими веществами*, производными *p*-фенилдиаминна; совместно с образованием серебряного изображения получается изображение из красителя. Эти красители (азометиновые и индоанилиновые) образуются в результате взаимодействия между веществом и специальными компонентами цв е т н о г о п р о я в л е н и я (ц в е т н ы е к о м п о н е н т ы), к-рые обычно находятся в соответствующих эмульсионных слоях цветных фотоматериалов. В ка-

к	з	с	б	ч
Процесс съемки				
AgBr	AgBr	AgBr	AgBr	AgBr
AgBr	AgBr	AgBr	AgBr	AgBr
AgBr	AgBr	AgBr	AgBr	AgBr
Первое, черно-белое проявление				
AgBr	AgBr	Ag	Ag	AgBr
AgBr	Ag	AgBr	Ag	AgBr
Ag	AgBr	AgBr	Ag	AgBr
Полное освещение остаточного AgBr и второе, цветное проявление				
Agж	Agж	Ag	Ag	Agж
Agп	Ag	Agп	Ag	Agп
Ag	Agг	Agг	Ag	Agг
Удаление серебра				
ж	ж			ж
п		п		п
	г	г		г
к	з	с	б	ч

Схема получения цветного фотографич. изображения на пленке с обращением: а — верхний слой, чувствительный к синим лучам и содержащий цветную компоненту для образования желтого красителя; б — желтый слой — светофильтр; в — средний слой, чувствительный к зеленым лучам и содержащий цветную компоненту для образования пурпурного красителя; г — нижний слой, чувствительный к красным лучам и содержащий цветную компоненту для образования голубого красителя; 1 — объект; 2 — образование скрытого изображения; 3 — негативные цветодельные серебряные изображения; 4 — образование частичных одноцветных изображений при цветном проявлении; 5 — частичные изображения в слоях пленки после удаления серебра; 6 — цветное изображение объекта фотографирования.

Принятые обозначения цветов: к — красный; з — зеленый; с — синий; ж — желтый; п — пурпурный; г — голубой; б — белый; ч — черный.

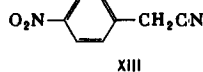
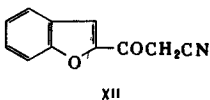
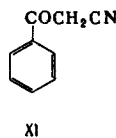
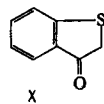
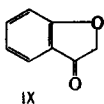
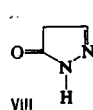
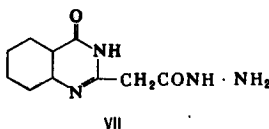
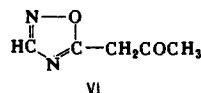
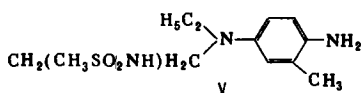
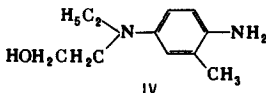
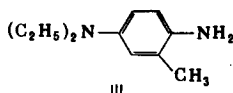
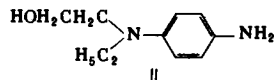
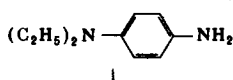
вещества проявляющих веществ применяют ароматич. диамины с первичной замещенной аминогруппой, т. е. N, N-диалкил-*п*-фенилендиамин (N-аминодиалкиланилины). Процесс образования красителей может быть выражен (напр., при проявлении диэтил-*п*-фенилендиамин в присутствии цветной компоненты 1-фенил-3-метил-пиразолона-5) след. суммарным уравнением реакции:



К проявляющим веществам, получившим практич. применение в Ц. ф., кроме N, N-диэтил-*п*-фениленди-

амина (I), относятся также N-этил-N-β-оксиэтил-*п*-фенилендиамин (II), N, N-диэтил-*п*-толуиленидиамин (2-амино-5-диэтиламинотолуол) (III), N-этил-N-β-оксиэтил-*п*-толуиленидиамин (IV), N-этил-N-β-метансульфаминоэтил-*п*-толуиленидиамин (V) (в виде хлоргидратов или сульфатов).

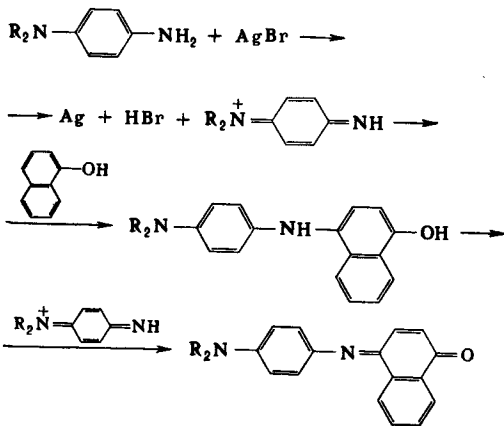
Цветные компоненты имеют в своем составе реакционноспособную метиленовую, метиновую или иминную группу, облегчающую реакцию сочетания с образованием красителя. В основном цвет получающегося при проявлении красителя определяется химич. природой цветной компоненты. Так, цветные компоненты — оксипроизводные бензольного и нафталинового ряда, в особенности производные альфа-нафтола, оксидифенила, активная метиновая группа к-рых находится в пара-положении к оксигруппе, а также нек-рые гетероциклич. оксисоединения, напр. 8-оксихиолин, 3-оксипиридин, при сочетании с продуктами окисления цветных проявляющих веществ образуют голубые индоанилиновые красители с полосой поглощения в зоне красных лучей (600—700 мкм). Кетометиленовые соединения, какими являются β-дикетоны, различные производные ацилуксусных к-т (ацетонуксусной, бензоилуксусной) при наличии двух активирующих сильно электроотрицательных групп (CO, CN) в результате аналогичного сочетания образуют азометиновые красители желтого или оранжевого цвета, имеющие зону поглощения в синей трети спектра (400—500 мкм). В качестве цветных компонент, образующих желтые красители, могут быть названы также кетометиленовые соединения, метиленовые группы к-рых связаны с гетероциклич. остатками, напр. производные оксадиазола-1,2,4 (VI) и карбогидразинметиленовые производные хиазолона (VII). Цветные компоненты — производные пиразолона (VIII), кумарона (IX), тионафта-нона (X), содержащие активную метиленовую группу в замкнутом цикле молекулы, образуют красители пурпурного цвета с полосой поглощения в зеленой трети спектра (500—600 мкм). Красители пурпурного цвета образуют также соединения с открытой цепью, в к-рых рядом с активной метиленовой группой находится нитрильная и арильная (или ацильная) группы, напр. бензоилацетонитрил (XI), 2-цианацетилкумарон (XII), *п*-нитробензилцианид (XIII) и др.



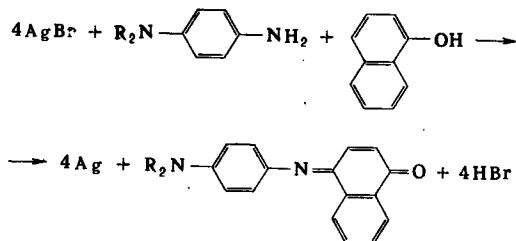
Как правило, введение электроотрицательных замещающих групп в молекулы компонент (фенольное или пиразолоновое ядро, ацильную группу или анилидный остаток молекулы кетометиленового соединения) ведет к bathochromному сдвигу окраски, тем большему, чем сильнее выражены электроотрицательные свойства замещающей группы. Введение

электроположительных групп ведет к некому повышению окраски.

Процесс цветного проявления состоит из двух стадий: а) обычного для черно-белого проявления (см. *Проявление фотографическое*) окислительно-восстановительного процесса, в результате которого галогенид серебра по месту нахождения скрытого фотографического изображения восстанавливается проявляющим веществом в атомное серебро с образованием первичного продукта окисления проявляющего вещества — хинондиимина; б) одновременного образования совместно с серебряным изображением изображения из красителя, которое м. б. описано след. образом:



Суммарно эти реакции м. б. выражены след. ур-нием:



Особенность обработки трехслойных пленок с обращением фотографического изображения состоит в том, что сначала производится черно-белое проявление, а затем — цветное. После удаления серебра негативных цветоделенных и частичных позитивных изображений отбеливанием и фиксированием получают цветное позитивное (обращенное) изображение.

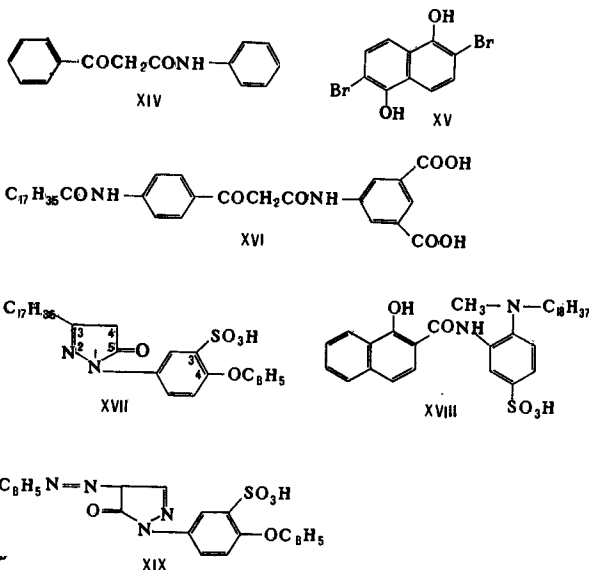
Получение цветных фотографий изображений на трехслойных цветных пленках с обращением может быть осуществлено с применением цветного проявления, проводимого одновременно для всех трех галогеносеребряных слоев или последовательно (в порядке засвечивания отдельных слоев перед цветным проявлением). При одновременном цветном проявлении цветные компоненты вводят в соответствующие слои цветных фотографий материалов при их изготовлении. В случае последовательного цветного проявления пленки с обращением цветные компоненты (голубую, желтую, пурпурную) вводят в проявители, к-рыми проявляют селективно (через светофильтры) освещаемые слои трехслойной пленки после первого черно-белого проявления в такой последовательности: освещение нижнего слоя — голубое проявление; верхнего слоя — желтое проявление; среднего слоя — пурпурное проявление.

Цветные компоненты, вводимые в проявители, к-рыми три раза последовательно обрабатывают

пленку с обращением, должны хорошо растворяться в щелочных (карбонатных) р-рах, легко диффундировать в фотографич. слои и при цветном проявлении образовывать нерастворимые красители. Такие цветные компоненты получили наименование *цветных диффундирующих компонент*. Примерами диффундирующих цветных компонент могут служить анид бензоилуксусной к-ты (XIV), 2-нафтацетилмарон (XII) и 1,5-диокси-2,6-дигидронафталин (XV), образующие при цветном проявлении соответственно желтый, пурпурный и голубой красители (способ Кодахром, США).

Цветные компоненты, вводимые в эмульсионные слои фотоматериалов, три слоя к-рых проявляют одновременно, должны быть прочно закреплены в соответствующих эмульсионных слоях, не должны диффундировать в набухших эмульсионных слоях и при цветном проявлении должны образовывать прочно закрепленные в месте образования красителя. Такие компоненты получили название *закрепленных цветных компонент*. Под этим термином объединены недиффундирующие, защищенные и полимерные цветные компоненты.

Недиффундирующие цветные компоненты получают введением в молекулы компонент различных замещающих групп. Практич. применение получили цветные компоненты, имеющие в составе молекул цепеобразные алкильные радикалы и остатки высших алифатич. кислот с 12—18 атомами углерода. Недиффундирующие цветные компоненты должны хорошо растворяться в желатиновой фотографич. эмульсии, для чего в них вводят солеобразующие группы — сульфо- или карбоксигруппы. Примерами строения недиффундирующих цветных компонент могут служить: 3', 5'-дикарбоксианид 4-стеариламинобензоилуксусной к-ты (XVI) для образования желтого красителя, 1-(4-фенокси-3-сульфофенил)-3-гептадецилпиразолон-5 (XVII) для образования пурпурного красителя, 2-метилоктадециламино-5-сульфоанилид 1-окси-2-нафтойной к-ты (XVIII) для образования голубого красителя.



Закрепление цветных компонент в эмульсионных фотографич. слоях (т. наз. *защищенные цветные компоненты*) заключается в том, что при изготовлении фотоматериалов растворы компонент в нелетучих органич. жидкостях (трифенилфосфат,

трикрезилфосфат) диспергируют в фотографич. эмульсии перед нанесением ее на основу. Первичные продукты окисления проявляющего вещества, образовавшиеся при восстановлении галогенида серебра, проникают в дисперсную фазу и, реагируя с растворенной в ней компонентой, образуют краситель.

Полимерные цветные компоненты получают введением остатков молекул компонент, образующих краситель, в состав молекул высокополимера, служащего защитным коллоидом и связующей средой для галогенида серебра фотографической эмульсии.

В качестве высокополимерных веществ описаны ацетали или частично омыленные ацетали поливинилового спирта. Вводимые в слой при изготовлении пленки недиффундирующие цветные компоненты распределены по слоям так, что при цветном проявлении в слое образуется краситель цвета, дополнительного к цвету лучей, к-рым чувствителен слой.

В негативно-позитивном процессе Ц. ф. трицветоделенных негатива получают на многослойной негативной пленке, каждый из трех галогеносеребряных эмульсионных слоев к-рой, при наличии в пленке желтого слоя — светофильтра, эффективно чувствителен только к одной трети спектра (синей, зеленой, красной) и содержит одну из триады цветных компонент (для образования красителя, соответственно, желтого, пурпурного, голубого).

Эти красители, в отличие от красителей цветной позитивной пленки и пленки с обращением, предназначены для избирательного копирования на слой позитивной пленки.

Для получения позитивного цветного изображения служит трехслойная позитивная пленка (или фотобумага) с аналогичным распределением зон спектральной чувствительности и цветных компонент.

Образование каждого из 3 частичных позитивных изображений идет по след. схеме: с цветоделенного негатива в верхнем (среднем, нижнем) слое негативной пленки, образованного синими (зелеными, красными) лучами и построенного из желтого (пурпурного, голубого) красителя, получают в верхнем (среднем, нижнем) слое позитивной пленки печать синими (зелеными, красными) лучами частичное позитивное изображение из желтого (пурпурного, голубого) красителя. В отличие от красителей негатива, желтый, пурпурный и голубой красители позитивной пленки, так же как красители пленки с обращением, предназначены для цветовоспроизведения.

Нек-рые красители цветного проявления негативной пленки поглощают лучи в тех зонах спектра, в к-рых они должны быть полностью прозрачны, что связано с заметным искажением цветопередачи в позитивном цветном изображении. В таких случаях применяют окрашенные, т. наз. маскирующие цветные компоненты, к-рые выравнивают излишнее спектральное поглощение красителя негатива. Примером маскирующей цветной компоненты может служить 1-(4-фенокси-3-сульфофенил)-3-гептадецил-4-фенилазопиразolon-5 (XIX) для образования изображения из пурпурного красителя и желтой маски из остаточной компоненты. Аналогичная 4-арилазозамещенная цветная компонента, производная 1-окси-2-нафтойной к-ты, является окрашенной компонентой для образования голубого красителя и оранжевой маски, компенсирующей вредное поглощение этого голубого индоанилинового красителя в синей и зеленой зонах спектра.

Получение цветных изображений на трехслойных пленках с цветным проявлением с успехом применяется для массовой Ц. ф. (любительской и профессиональной) и особенно широко применяется в цветной кинематографии.

Лит.: Мертц К. Л., Цветная фотография, М., 1950; Челызов В. С., Бонгард С. А., Цветное проявление трехслойных светочувствительных материалов, М., 1958. В. С. Челызов.

ЦВЕТНОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ — см. *Цветная фотография*.

ЦВЕТНОСТИ ТЕОРИЯ — система закономерностей зависимости между химич. строением органич. соединений и их цветом. Ощущение цвета возникает в результате воздействия на зрительный нерв электромагнитных излучений с частотами в пределах $\nu = 4 \cdot 10^{14} - 7,5 \cdot 10^{14} \text{ сек}^{-1}$, т. е. с длинами волн $\lambda \sim 400 - 760 \text{ мкм}$. При этом совместное действие электромагнитных излучений во всем указанном интервале (называемом видимой частью спектра) вызывает ощущение белого света, а раздельное действие узких пучков излучений или совокупности излучений, оставшихся после изъятия нек-рых из них, — окрашенного. В табл. 1 приведены спектральные цвета с их длинами волн и дополнительные цвета, ощущение к-рых возникает, если из белого цвета изъять какой-нибудь из спектральных цветов.

Таблица 1

Длины волн, мкм	Спектральный цвет	Дополнительный цвет
400—435	Фиолетовый	Зеленовато-желтый
435—480	Синий	Желтый
480—490	Зеленовато-синий	Оранжевый
490—500	Синеvато-зеленый	Красный
500—560	Зеленый	Пурпурный
560—580	Желтовато-зеленый	Фиолетовый
580—595	Желтый	Синий
595—605	Оранжевый	Зеленовато-синий
605—730	Красный	Синеvато-зеленый
730—760	Пурпурный	Зеленый

Тело кажется белым, когда оно в одинаковой степени отражает лучи всей видимой части спектра, черным — когда полностью их поглощает, серым — когда приблизительно одинаково, но не полностью, поглощает каждое из них, и цветным — когда избирательно поглощает нек-рые из них. Из основной ур-ния квантовой теории:

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

где E — энергия фотона (кванта излучения), h — постоянная Планка ($6,62 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}$), c — скорость света ($3 \cdot 10^{17} \text{ мкм/сек}$), следует, что излучениям видимой части спектра соответствуют фотоны с энергиями $E \sim 37 - 70 \text{ ккал/моль}$, и для того чтобы тело было окрашенным, энергия возбуждения его молекул:

$$\Delta E = E' - E^0$$

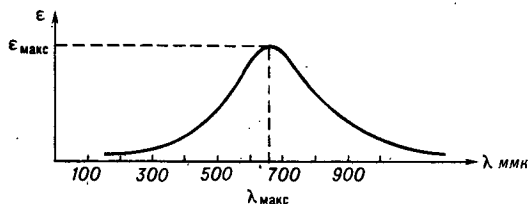
(где E^0 и E' — энергия молекулы в основном и возбужденном состояниях) должна быть в этих пределах (при $\Delta E > 70 \text{ ккал/моль}$ поглощение происходит в УФ части спектра, при $\Delta E < 37 \text{ ккал/моль}$ — в ИК части спектра). Указанным значениям энергии возбуждения отвечают переходы между различными электронными уровнями энергии молекул (см. *Молекулярные спектры*).

Поглощение света веществом характеризуется кривой поглощения, к-рая строится на основе измерения интенсивностей поглощения света определенных длин волн, рассчитываемых по закону Ламберта — Бера:

$$\lg(I_0/I) = \varepsilon C d$$

где I_0 и I — интенсивности света до и после прохождения через слой толщиной d (см) раствора вещества с концентрацией C (моль/л); отношение I_0/I наз. по г а ш е н и е м, или э к с т и н к ц и е й, величина ε — молярным коэфф. экстинкции. Если кривая поглощения построена в координатах коэфф. поглощения, ε — длина волны λ (рис.), то положение ее

максимума на оси абсцисс ($\lambda_{\text{макс.}}$) характеризует цвет и является мерой энергии электронного перехода (энергии возбуждения); на оси ординат ($\epsilon_{\text{макс.}}$) — ин-



тенсивность окраски и является мерой вероятности электронного перехода, т. е. вероятности того, что при взаимодействии со светом длины волны $\lambda_{\text{макс.}}$ молекула перейдет в возбужденное состояние.

С уменьшением энергии возбуждения $\lambda_{\text{макс.}}$ смещается в длинноволновую часть спектра, при этом окраска изменяется в порядке чередования дополнительных цветов (табл. 1) — от желтой к оранжевой, красной и т. д.; такое изменение цвета наз. его углублением (см. *Батохромный эффект*). Увеличение энергии возбуждения приводит к смещению $\lambda_{\text{макс.}}$ в коротковолновую область и изменению окраски в обратной последовательности — повышению цвета (см. *Гипсохромный эффект*).

По Малликену, основные состояния молекулы обозначаются символом N , возбужденные — V , Q , R и т. д., а соответствующие переходы — символами $N \rightarrow V$, $N \rightarrow R$ и т. д. Электронные переходы, сопровождающиеся изменением главного квантового числа электрона, обозначаются символом $N \rightarrow R$; они требуют высоких энергетич. затрат. Так, переходы типа $N \rightarrow R$, в к-рых, в частности, участвуют прочно связанные σ -электроны простых связей, напр. в насыщенных углеводородах ($\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходы), возбуждаются фотонами с энергией > 165 ккал/моль, т. е. сопровождаются поглощением в далеком ультрафиолете ($\lambda_{\text{макс.}} < 170$ мкм).

Электронные переходы, не связанные с изменением главного квантового числа электрона, представляющие собой перераспределение электр. заряда (переход в новое валентное состояние), обозначаются символом $N \rightarrow V$. Переходы этого типа, особенно с участием более подвижных π -электронов двойных связей, делокализация к-рых осуществляется значительно легче ($\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы), требуют меньших энергетич. затрат. Напр., π -электроны молекулы этилена возбуждаются фотоном с энергией ~ 150 ккал/моль, что соответствует поглощению с $\lambda_{\text{макс.}} \sim 190$ мкм.

Переходы, в к-рых участвуют неподеленные электроны азота, кислорода и т. п. атомов ($n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ -переходы), обозначают символом $N \rightarrow Q$. Они совершаются тем легче, чем слабее неподеленная пара удерживается своим атомом (чем меньше *электроотрицательность* атома). В частности, p -электроны атома азота в аминах возбуждаются фотонами с энергией ~ 115 ккал/моль ($\lambda_{\text{макс.}} \sim 240$ мкм). Особое значение имеют электронные переходы типа $N \rightarrow V$ в молекулах с сопряженными двойными связями, т. к. в этом случае имеет место расщепление низших и высших энергетич. уровней вследствие делокализации π -электронов, сопровождающееся появлением возможности $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов с меньшими затратами энергии.

В принципе квантовой механики методы позволяют рассчитывать электронные уровни молекул, однако математич. трудности таковы, что решение задачи возможно лишь для простейших молекул. Приближенные методы в ряде случаев дают удовлетворительное совпадение с экспериментом (напр., для трифенилена расчет по методу молекулярных орбит дал значения $\lambda_{\text{макс.}}$: 255, 274 и 349 мкм, а опыт — 260, 287 и 343 мкм), однако в основном вопросы цветности органич. соединений решаются с помощью качественной полуматематич. П. т., основанной на выявлении закономерностей влияния структурных особенностей молекул на спектры поглощения путем сравнения спектров родственных веществ, наблюдения изменений в спектрах при введении определенных заместителей и т. д.

Опыт показал, что при наличии в молекулах органич. соединений только простых или изолированных двойных связей, независимо от их числа, поглощение света происходит в далекой ультрафиолетовой части спектра и смещается в длинноволновую область лишь при наличии открытых или замкнутых систем (цепочек) сопряженных двойных связей (см. *Сопряженные связи*). Это смещение тем значительнее, чем длиннее система сопряжения, т. е. чем больше возможностей для делокализации π -электронов (табл. 2).

Таблица 2

Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}$ (длинноволновый), мкм
Бутадиен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	217
Гексатриен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	260
Октатетраен $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	302
Кротоновая к-та $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH}$	208
Гексадиеновая к-та $\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{COOH}$	261
Октадиеновая к-та $\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{COOH}$	303
Декадиеновая к-та $\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH})_4-\text{COOH}$	332
Бензол	255
Нафталин	275
Антрацен	370
Тетрацен	460
Пентацен	580
Гексацен	693

Поскольку переход в возбужденное состояние связан с изменением в распределении электронной плотности в молекуле, т. е. с поляризацией (смещением подвижных π -электронов по цепи сопряжения), значительное уменьшение энергии возбуждения и, соответственно, сдвиг $\lambda_{\text{макс.}}$ в длинноволновую область (углубление цвета) происходит в результате присоединения к сопряженной системе поляризующих заместителей — электронодонорных (ЭД) и электронофильных (ЭФ), к-рые вызывают постоянное, не зависящее от действия света смещение π -электронов, т. е. усиливают их делокализацию в основном состоянии (табл. 3).

Таблица 3

Соединения	$\lambda_{\text{макс.}}$ (длинноволновый), мкм
а. Исходные сопряженные системы	
Бутадиен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	217
Бензол C_6H_6	255
б. Влияние ЭД-заместителей	
Диэтиламинобутадиен $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	281
Анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	282
Диметилаанилин $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	297
Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	275
Анизол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	265
Тнофенол $\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}$	269
в. Влияние ЭФ-заместителей	
Ацетилбутадиен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COCH}_3$	263
Ацетофенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	278
Нитробензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	268
Нитробензол $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}$	280
г. Совместное действие ЭД- и ЭФ-заместителей	
1-Диэтиламино-4-ацетилбутадиен $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COCH}_3$	378
p -Нитроанилин $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	318
p -Нитрофенол $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	312
p -Нитроанизол $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	320
p -Нитродиметилаанилин $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	420, 5
p -Нитротнофенол $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	315

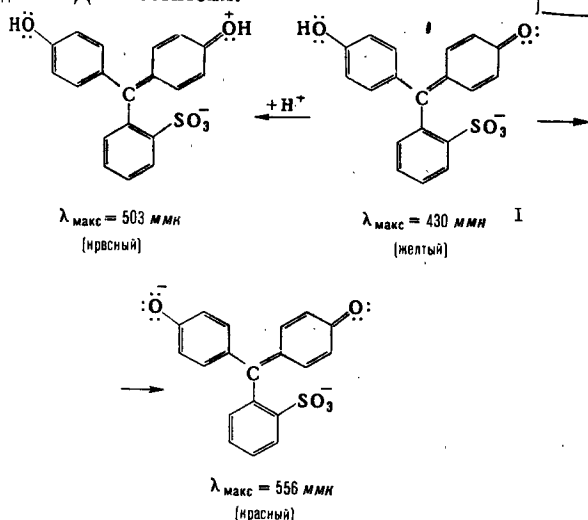
Увеличивая подвижность π -электронной системы, ЭД- и ЭФ-заместители резко увеличивают вероятность электронных переходов и, соответственно, интенсивность поглощения света. Так, молярный коэфф. поглощения ($\epsilon_{\text{макс.}}$) фенола $\sim$ в 7, анилина в 8, нитробензола в 45, p -нитрофенола в 56, p -нитроанилина в 72 раза больше $\epsilon_{\text{макс.}}$ бензола (для длинноволновых максимумов).

Влияние поляризующих заместителей может быть усилено или ослаблено ионизацией. Так, электронофильность карбонильной группы значительно возрастает в результате присоединения протона в кислой среде и появления эффективного положительного

заряда: $\text{>C=O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{>C=}\overset{+}{\text{O}}\text{H}$, тогда как электронодонорность аминогруппы в тех же условиях исчезает вследствие перехода азота в новое валентное состояние, характеризующееся отсутствием неподеленной пары электронов: $-\text{NH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow -\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$. В щелочной среде значительно усиливается электронодонорность оксигруппы, кислород к-рой приобретает эффективный отрицательный заряд: $-\text{OH} \rightarrow -\text{O}^-$. Эти изменения отражаются на

поглощении света соединениями, содержащими указанные заместители (табл. 4).

Указанная закономерность хорошо иллюстрируется примером бензауринсульфокислоты (I), цвет к-рой углубляется в кислой среде за счет ионизации ЭФ-, а в щелочной среде — ЭД-заместителя:



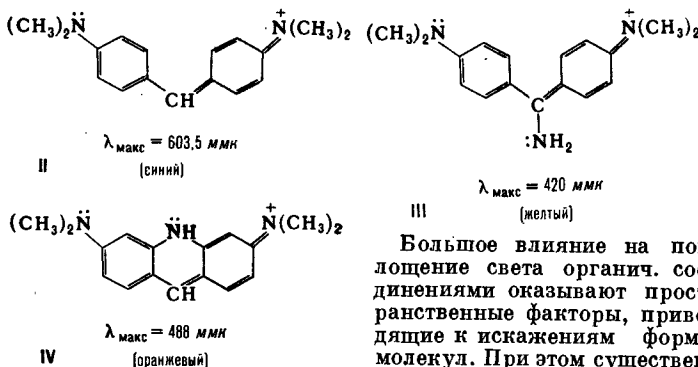
Усиление ЭД- и ЭФ-свойств одновременно с углублением цвета увеличивает и интенсивность поглощения. Так, $\epsilon_{\text{макс.}}$ p -нитрофенолят-аниона $\sim$ в 1,9 раза превосходит $\epsilon_{\text{макс.}}$ p -нитрофенола; $\epsilon_{\text{макс.}}$ катиона бензауринсульфокислоты в 2,2, а аниона в 2,7 раза

Таблица 4

Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}$ (длинноволновый), м.мк
Бензол C_6H_6	255
Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	275
Фенолят-анион $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	289
Анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	282
Анилийн-катион $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	253
p -Нитрофенол $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$	315
p -Нитрофенолят-анион $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{O}^-$	400

больше $\epsilon_{\text{макс.}}$ исходного соединения. Напротив, утрата ЭД-свойств аминогруппы в результате ионизации в кислой среде приводит к уменьшению интенсивности поглощения: если $\epsilon_{\text{макс.}}$ анилина $\sim$ в 8 раз больше $\epsilon_{\text{макс.}}$ бензола, то анилийн-катион поглощает практически с той же интенсивностью, что и бензол.

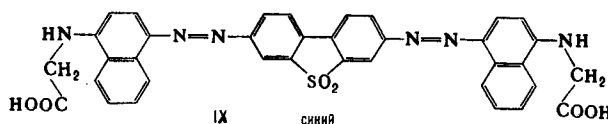
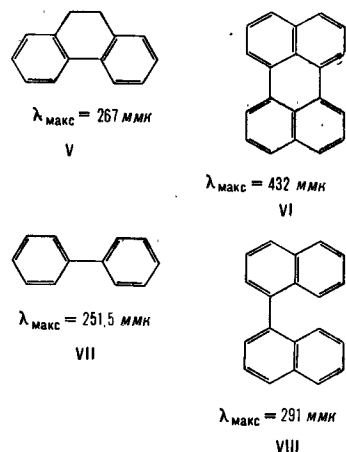
Изменения в молекуле органич. соединения, уменьшающие смещение π -электронов в цепи сопряжения между ЭД- и ЭФ-заместителями или в какой-либо ее части в основном состоянии, сопровождаются сдвигом максимума поглощения ($\lambda_{\text{макс.}}$) в коротковолновую область, т. е. повышением цвета. Это имеет место при введении в молекулу новых ЭД-заместителей, вступающих во взаимодействие по сопряженной цепочке с тем же ЭФ-заместителем, что и уже имевшийся. Это видно из сравнения следующих соединений (II—IV):



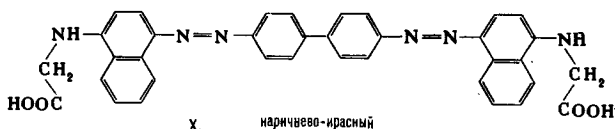
Большое влияние на поглощение света органич. соединениями оказывают пространственные факторы, приводящие к искажениям формы молекул. При этом существенное значение имеет характер искажения ее формы. Если молекула перестает быть плоской, то происходит сдвиг $\lambda_{\text{макс.}}$ в коротковолновую область, т. е. цвет повышается; если же изменение валентных углов происходит без существенного нарушения плоской формы молекулы, то происходит углубление цвета.

В первом случае причиной повышения цвета является частичное или полное разобщение отдельных участков цепи сопряжения вследствие нарушения копланарности молекулы из-за поворота одних ее частей по отношению к другим вокруг простой связи.

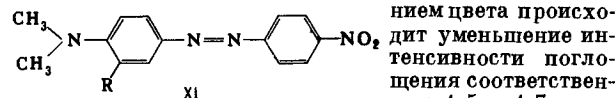
Дигидрофенантрен (V) и перилен (VI), например, молекулы которых имеют плоскую форму, поглощают свет в более длинноволновой области, чем бифенил (VII) и бинафтил (VIII), у к-рых возможен поворот вокруг биарильной связи, нарушающий сопряжение π -электронов двух ароматических ядер. По той же причине из двух аналогичных азокрасителей производный бензидинсульфона (IX)



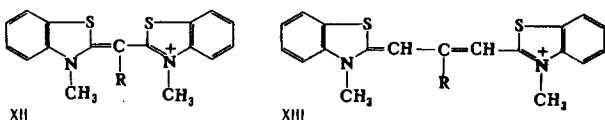
окрашен глубже, чем производный бензидина (X):



Точно так же влияет выход из плоскости бензольного кольца диалкиламиногруппы в азокрасителе (XI) при замене R=H ($\lambda_{\text{макс.}}=475 \text{ м.м.к.}$) метильной (R=CH₃, $\lambda_{\text{макс.}}=438 \text{ м.м.к.}$) или изопропиловой группой (R-*iso*-C₃H₇, $\lambda_{\text{макс.}}=420 \text{ м.м.к.}$); одновременно с повышением цвета происходит уменьшение интенсивности поглощения соответственно в 1,5 и 1,7 раза.



При искажении углов между направлениями связей атомов без значительного нарушения плоской структуры молекулы, сопряжение π -электронов существенно не нарушается, но возникающее напряжение приближает уровень энергии молекулы в основном ее состоянии к уровню возбужденного состояния, снижая тем самым энергию возбуждения. Так, введение метильной группы в центральную метиновую группу монометинцианина (XII), создающее пространственные затруднения, вызывает углубление цвета и падение интенсивности поглощения почти вдвое, тогда как в случае триметинцианина (XIII) происходит



R=H, $\lambda_{\text{макс.}}=425 \text{ м.м.к.}$

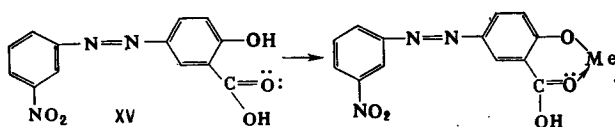
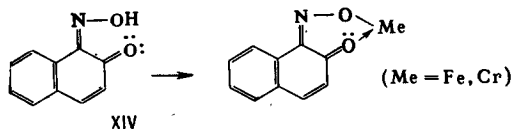
R=CH₃, $\lambda_{\text{макс.}}=465 \text{ м.м.к.}$

R=H, $\lambda_{\text{макс.}}=558 \text{ м.м.к.}$

R=CH₃, $\lambda_{\text{макс.}}=536 \text{ м.м.к.}$

повышение цвета (без существенного изменения интенсивности), т. к. в данном случае метильная группа не вызывает искажения валентных углов, но действует как слабый ЭД-заместитель.

В произ-ве нек-рых классов красителей (см. *Азокрасители*, *Фталоцианиновые красители*) и в технологии протравного крашения существенное значение имеет комплексобразование, к-рое оказывает влияние на цвет красителя. Изменение цвета органического соединения происходит, когда в комплексобразовании (обычно с Cr²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Cu²⁺ и др.) участвуют своими неподеленными электронами атомы главной сопряженной системы, переходящие при этом в новое валентное состояние. По этой причине, напр., цвет нитрозо- β -нафтола (XIV) изменяется из



оранжево-желтого до зеленого при образовании комплекса с железом, до коричневого — с хромом. Цвет протравного желтого (XV) при комплексобразовании практически не изменяется, т. к. его карбонильный

кислород, участвующий своей неподеленной электронной парой в образовании координационной связи, находится вне цепи сопряжения (двух бензольных колец и соединяющей их азогруппы).

Кроме рассмотренных основных положений электронной теории цветности, установлен ряд эмпирических закономерностей менее общего характера.

Лит.: Стрейтвизер Э., Теория молекулярных орбит, пер. с англ., М., 1965; Применение спектроскопии в химии, под ред. В. Веста, пер. с англ., М., 1959; Ельсевич М. А., Атомная и молекулярная спектроскопия, М., 1962; Коган И. М., Химия красителей, 3 изд., М., 1956; Венкатараман К., Химия синтетических красителей, пер. с англ., т. 1, Л., 1956; Киприанов А. И., Введение в электронную теорию органических соединений, Киев, 1965.

Б. И. Степанов.

ЦВЕТНЫЕ ПРОЯВЛЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА — СМ.

Цветная фотография.

ЦВЕТНЫЕ «ТВЕРДОФАЗНЫЕ» РЕАКЦИИ — СМ.

«Твердофазные» цветные реакции.

ЦЕЗИЙ (Caesium) Cs — химич. элемент I гр. периодич. системы Менделеева; п. н. 55, ат. в. 132,905. Природный Ц. состоит из одного стабильного изотопа Cs¹³³. Получены искусственные радиоактивные изотопы Ц. (более 15), б. ч. неустойчивые; наиболее устойчив из них Cs¹³⁷ (T_{1/2}=33 года). Сечение захвата тепловых нейтронов атомом Ц. 29 барн. Конфигурация внешних электронов атома 6s¹. Энергии ионизации (в эв): Cs⁰→Cs⁺→Cs²⁺ соответственно равны 3,893 и 25,1. Ц. был открыт в 1860 Р. Бунзеном и Г. Кирхгофом при исследовании минеральных вод Дюркегейма (Германия) методом спектрального анализа. Металлич. Ц. впервые получен К. Сеттербергом в 1882 электролизом расплавленного цианида Ц.

Ц. является редким элементом. Его содержание в земной коре (литосфере) составляет 7·10⁻⁴ вес.%; эта величина сопоставима с содержанием Мо и Тл, но несколько выше содержания ртути. Ц. — типично литофильный элемент. Он обнаружен в многочисленных образцах горных пород: базальтов, гранитов, диабазов, габбро, сиенитов, нефелинов, полевых шпатов, слюд, известняков и глинистых сланцев; преимущественное концентрирование Ц. наблюдается в кислых изверженных и осадочных породах. Установлено присутствие Ц. в кам.-уг. отложениях, почве, в морских и наземных растениях и животных организмах. По ионному радиусу (см. ниже) Cs⁺ ближе всего к Rb⁺ и этим определяется изоморфизм большинства соединений Ц. и рубидия и их совместное присутствие в минералах широко распространенного калия, в к-рых они оба являются его заместителями; этим объясняется присутствие Ц. в богатых калием алюмосиликатах — слюдах и полевых шпатах. К минералам, в к-рых содержание Ц. достигает заметных концентраций и к-рые можно считать минералами-концентраторами Ц., относятся лепидолит, биотит, амазонит, петалит, берилл, воробейит (розовая Cs-содержащая разновидность берилла), циннвальдит, лейцит, трифилин и нек-рые другие. Все они, за исключением трифилина, являются алюмосиликатами (преим. калия) и встречаются гл. обр. в пегматитовых жилах, отвечающих наиболее низкотемп-ным образованиям и характеризующихся обилием минералов лития — амблигонита, лепидолита и сподумена. Практич. значение для извлечения Ц. (путем с литием) имеют пока лепидолит и циннвальдит (см. Литий). В лепидолите содержание Ц. может достигать 1,5%, считая на окись, но обычно 0,15–0,20% и реже более; в циннвальдите максимальное содержание Ц. не превышает 0,5%, а обычное — значительно ниже (~0,1%). В концентратах этих минералов, поступающих на переработку, содержание Ц., естественно, еще меньше. Важнейшие промышленные месторождения лепидолита находятся в Юго-Западной Африке и Южной Родезии, циннваль-

дита — в ЧССР. Собственных минералов Ц. известно два.

Авогадрит (K, Cs) $[BF_4]$ — борофторид калия, в котором калий частично изоморфно замещен Ц. Химич. состав непостоянный; содержание $CsBF_4$ может достигать 20%, но обычно ок. 9,5%. Редкий минерал.

Поллуцит (Cs, Na) $[AlSi_2O_6] \cdot nH_2O$ — водный алюмосиликат Ц. Содержание окиси Ц. колеблется от 29,8 до 36,7%, т. к. в результате процессов выветривания происходит замещение Cs^+ на Na^+ с одновременным вхождением в решетку минерала H_2O (явление объемного изоморфизма). Ценной примесью в поллуците может быть рубидий (0,1—0,7%). Твердость поллуцита 6—7, плотн. 2,86—2,90. В настоящее время поллуцит — промышленный минерал Ц. Месторождения поллуцита известны в Юго-Западной Африке, США, Швеции, Канаде, СССР.

В процессе выветривания горных пород и минералов Ц. выносятся и попадает в минеральные источники, в морскую, озерную и подземные воды. Из этих вод Ц. переходит в соляные рассолы и отложения, чем объясняется его присутствие в борнокислых фурмарах, селитре и особенно в залежах калийных минералов — сильвина KCl и карналлита $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Последний минерал может иметь практическое значение, т. к., несмотря на низкое содержание в нем Ц. (0,0003—0,002% хлорида Ц.), он перерабатывается в огромных количествах с целью получения соединений калия и металлич. магнезия. Крупнейшие месторождения карналлита известны в ГДР (Стассфуртское) и СССР (Соликамское); последнее месторождение имеет мировое значение.

Физические и химические свойства. Компактный Ц. — серебристо-белый металл, имеющий на свежем срезе металлич. блеск. В вакууме или атмосфере инертного газа сохраняет блестящую поверхность и по внешнему виду не отличается от других металлов. Кристаллизуется в кубич. объемноцентрированной решетке, $a = 6,05 \text{ \AA}$ (-173°). Ат. радиус 2,62 $\text{\AA}$, ионный радиус Cs^+ 1,65 $\text{\AA}$. Плотн. 1,90 (20°) и 1,84 ($28,5^\circ$). Т. пл. $28,5^\circ$, т. кип. 705° . Летучесть Ц. на воздухе незначительна; давление пара (мм рт. ст.): 1 (278°), 10 (387°), 100 (515°), 200 (570°), 400 (635°), 760 (705°). Теплота плавления 3,76 кал/г, теплота испарения 146 кал/г; уд. теплоемкость (кал/г·град): 0,058 (50°), 0,060 ($28,5^\circ$), 0,052 (20°). Термич. коэфф. линейного расширения $9,7 \cdot 10^{-5}$ ($0-26^\circ$); изменение объема при плавлении +2,6%; теплопроводность (кал/см·сек·град) 0,044 ($28,5^\circ$). Уд. электрич. сопротивление (мком·см): 20 (20°), 22,2 (27°), 36,6 (30°), 37,0 (37°); темп-ный коэфф. электросопротивления 0,005 ($0-30^\circ$), Ц. парамагнитен, уд. магнитная восприимчивость $+0,1 \cdot 10^{-6}$ (18°). Ц. — вязкий металл, при обычной темп-ре имеющий пастообразную консистенцию. Вязкость Ц. (спуаз): 0,6299 ($43,4^\circ$); 0,4753 ($99,6^\circ$); 0,4065 ($140,5^\circ$); 0,3750 (168°); 0,3430 (211°). Твердость по Моосу 0,2, по Бринеллю 0,015 кг/мм². Модуль упругости 175 кг/мм².

Нормальный потенциал Ц. — 3,02 в; электродный потенциал Ц. в расплаве — 2,9 в. Работа выхода электрона 1,81 эв. Пары Ц. окрашивают пламя в фиолетово-синий цвет. Во всех соединениях Ц. одновалентен. Ион Ц. характеризуется наименьшим коэфф. поляризации (0,4) и наибольшим коэфф. поляризуемости (2,79) в группе щелочных элементов; малый коэфф. поляризации определяет значительную термич. устойчивость солей Ц. по сравнению с соединениями Li, Na, K и Rb и способностью Ц. образовывать прочные соединения с комплексными анионами. Ц. обладает весьма высокой реакционной способностью. С кислородом соединяется с мгновенным воспламенением; взаимодействие начинается при весьма

низком давлении и основными продуктами реакции являются перекись Cs_2O_2 и надперекись CsO_3 . Известно промежуточное кислородное соединение Cs_2O_3 или $Cs_4(O_2)_3$, к-рое можно рассматривать как двойное типа $Cs_2O_2 \cdot 2CsO_2$. Окись Cs_2O образуется при окислении Ц. в специальных условиях при недостаточном доступе кислорода. С водой Ц. реагирует чрезвычайно бурно (со взрывом) с образованием гидроокиси Ц. и выделением H_2 , к-рый мгновенно воспламеняется; заметная скорость реакции наблюдается даже ниже -110° , т. е. Ц. разлагает даже лед. Гидроокись $CsOH$ — бесцветные кристаллы, выделяющиеся из водных р-ров в виде моногидрата $CsOH \cdot H_2O$, плавящегося при 180° , полностью отдающего воду при 400° . Растворимость $CsOH$ 3863 г/л (15°), темп-ный коэфф. растворимости отрицательный. Гидроокись Ц. и ее конц. р-ры разрушают стекло при обычной темп-ре, при нагревании она проявляет себя как сильно агрессивное вещество по отношению ко многим материалам. Получается $CsOH$ по реакции между сульфатом Ц. и $Ba(OH)_2$ в растворе.

Ц. непосредственно соединяется (с воспламенением) с галогенами с образованием солей галогеноводородных к-т. Известны также соли Ц., образованные кислородсодержащими кислотами галогенов, — $CsClO_3$, $CsClO_4$, $CsBrO_3$, $CsJO_3$, $CsJO_4$. С серой Ц. соединяется со взрывом, образуя растворимый в воде сульфид Cs_2S . Известны и полисульфиды Ц., полученные при взаимодействии металлич. Ц. с серой в жидком аммиаке в специальных условиях. При непосредственном взаимодействии Ц. с H_2 (при $300-350^\circ$ в присутствии катализаторов или под давлением 50—100 атм) образуется гидрид CsH — бесцветное мелкокристаллич. вещество кубич. сингонии с решеткой типа $NaCl$; давление диссоциации CsH достигает 760 мм рт. ст. при 389° . Гидрид Ц. — неустойчивое соединение, окисляющееся под действием влажного воздуха с воспламенением; разлагает воду и спирт с выделением H_2 и образованием соответственно гидроокиси и алкоголята Ц. С азотом в обычных условиях Ц. не соединяется. Нитрид Cs_3N может быть получен при взаимодействии паров Ц. с азотом в поле тихого электрич. разряда; малоустойчив и легко разлагается водой с образованием гидроокиси Ц. и NH_3 . При растворении Ц. в жидком аммиаке образуется амид $CsNH_2$ (р-р при этом окрашивается в синий цвет), к-рый после испарения NH_3 выделяется в виде бесцветных игольчатых кристаллов, плавящихся при 260° , сильно поглощающих кислород и энергично реагирующих с водой.

С фосфором Ц. в обычных условиях реагирует со взрывом, в вакууме образуются фосфиды, напр. мало изученный фосфид Cs_2P_5 . Для Ц. известны многие производные различных фосфорных к-т; они аналогичны подобным соединениям ближайшего аналога Ц. — рубидия и калия. При нагревании Ц. непосредственно взаимодействует с углеродом, однако карбид Cs_2C_2 не является характерным для Ц. соединением; более характерны другие металлоорганич. соединения — производные многих ненасыщенных и циклич. углеводородов, — к-рые рассматриваются как перспективные в органич. синтезе и катализе. При нагревании Ц. с элементарным кремнием в атмосфере аргона при 600° образуется силицид $CsSi$, к-рый очень чувствителен к влажному воздуху, а при взаимодействии с водой и разб. к-тами разлагается со взрывом. Выше 300° Ц. разрушает стекло, восстанавливая кремний из SiO_2 и силикатов. Ц. образует сплавы с другими щелочными и щелочно-земельными металлами, с Hg, Au, Sb, Bi; сплавы с тремя последними металлами обладают электронной эмиссией под действием света. С нек-рыми металлами Ц. образует соединения; среди них важное значение

имеет а н т и м о н и д Cs_2Sb , используемый при изготовлении сурьмяно-цезиевых фотоэлементов в качестве светочувствительного слоя фотокатодов.

Ц. бурно реагирует со всеми кислотами с выделением H_2 и образованием соответствующих солей. Из солей Ц. наиболее важны и изучены галогениды, сульфат, карбонат и нек-рые др.

Г а л о г е н и д ы CsHal ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ или I) — бесцветные вещества, кристаллизующиеся в кубич. объемноцентрированной решетке типа CsCl ; значения a (Å): CsF 3,004; CsCl 4,1230; CsBr 4,296; CsI 4,5679. Все галогениды Ц. характеризуются довольно высокими темп-рами плавления (CsF 684°; CsCl 646°; CsBr 624°; CsI 621°) и кипения (CsF 1253°; CsCl 1295°; CsBr 1297°; CsI 1280°) и небольшой летучестью; их термич. свойства близки к свойствам соответствующих соединений калия. Галогениды Ц. хорошо растворимы в воде; темп-ный коэфф. растворимости положительный. Растворимость (вес. %): CsCl 61,7 (0°); 65,1 (20°); 67,5 (40°); 69,6 (60°); 72,2 (90°); CsBr 45,00 (0°); 55,20 (25°); 60,81 (40°); 66,10 (60°); 68,78 (80°); CsI 27,60 (0°); 46,10 (25°); 55,09 (40°); 62,03 (60°); 64,95 (70°). При кристаллизации из водных р-ров CsCl , CsBr и CsI выделяются безводными; CsF может быть получен как в виде кристаллогидратов $3\text{CsF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsF} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, так и кислой соли $\text{CsF} \cdot \text{HF}$. Практич. интерес для первичного отделения от NaCl и KCl представляет хорошая растворимость CsCl в соляной к-те, даже концентрированной; растворимость в вес. % CsCl в HCl при 25°: 53,57 (6,92 вес. % HCl); 49,00 (11,30 вес. % HCl); 42,40 (22,02 вес. % HCl). Галогениды Ц. получают из карбоната Ц. или CsOH и соответствующих кислот; возможно использовать реакции взаимодействия сульфата Ц. с растворимыми галогенидами бария.

Галогениды Ц. образуют двойные и типично комплексные соединения с галогенидами многих элементов. Из двойных солей особый интерес представляет цезиевый карналлит $\text{CsCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в форме к-рого Ц. как изоморфная примесь встречается в обычном (калиевом) карналлите, и двойные галогениды с сурьмой, напр. $3\text{CsCl} \cdot 2\text{SbCl}_3$ и $3\text{CsBr} \cdot 2\text{SbBr}_3$, в виде к-рых Ц. может быть выделен в присутствии ряда элементов из технич. р-ров различного происхождения. Из комплексных галогенидов Ц. представляют интерес: гексахлороплатинат $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$, гексахлороплатинат $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$, гексагалогеностаннаты $\text{Cs}_2[\text{SnHal}_6]$, где $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

Сульфат Cs_2SO_4 — бесцветное вещество, кристаллизующееся в ромбич. сингонии, $a = 6,264$ Å, $b = 10,95$ Å, $c = 8,242$ Å; в интервале 660–712° имеют место обратимые превращения, указывающие, что Cs_2SO_4 диморфен или даже триморфен. Т. пл. 1019°; испарение наблюдается выше 900°. Растворимость (вес. %): 62,5 (0°); 64,1 (20°); 65,4 (40°); 66,75 (60°); 67,80 (80°); 68,80 (100°); кристаллогидратов не образует. При действии H_2SO_4 на Cs_2SO_4 может быть получен гидросульфат CsHSO_4 . Получается Cs_2SO_4 при взаимодействии CsOH или карбоната Ц. с H_2SO_4 . Сульфат Ц. образует многочисленные двойные соединения с сульфатами др. щелочных элементов и аммония, 2-валентных металлов, в т. ч. тяжелых, а также двойные соли типа квасцов — с сульфатами Al , Ga , In , V , Cr и Fe . Наибольший интерес представляют алюмоцезиевые квасцы $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ как наименее растворимые; растворимость соединения (вес. %): 0,5 (0°); 0,64 (20°); 2,06 (50°); 5,03 (70°); 8,26 (80°). Алюмоквасцы Ц. — аналоги рубидиевых, калиевых и аммониевых квасцов, растворимость к-рых выше. Фракционированная кристаллизация алюмоквасцов, имеющих весьма благоприятный темп-ный коэффициент растворимости, давно используется для отделения Ц. от Rb и K . Другой хорошо изученной группой двойных сульфатов являются шениты

$\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MeHSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Co}$ или Ni), к-рые по растворимости занимают промежуточное положение между Cs_2SO_4 и $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Шениты рассматривались как возможные исходные соединения для очистки солей Ц. в процессах фракционированной кристаллизации, но практич. значения не получили.

К а р б о н а т Cs_2CO_3 — бесцветное весьма гигроскопичное вещество, заметно диссоциирующее выше 600°. Растворимость в 100 г воды 210 г (15°), из водных р-ров кристаллизуется с 3,5 или 10 молекулами H_2O . В отличие от Rb_2CO_3 и K_2CO_3 , карбонат Ц. растворим в абс. спирте: ок. 10 вес. % (20°). При пропускании CO_2 в р-р Cs_2CO_3 образуется гидрокарбонат CsHCO_3 , к-рый может быть выделен в виде $\text{CsHCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, менее растворимого и устойчивого, чем Cs_2CO_3 . Карбонат Ц. может быть получен прокаливанием солей органич. к-т, выпариванием р-ра CsOH с $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ или на основе реакции между Cs_2SO_4 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в р-ре с последующей карбонизацией; в последнем случае исходят из р-ра квасцов, осаждавая предварительно $\text{Al}(\text{OH})_3$ гидроокисью бария и удаляя избыток последней (после перевода Cs_2SO_4 в CsOH) током CO_2 . Карбонат Ц. является основой для получения почти всех соединений Ц., в т. ч. многочисленных солей неорганич. кислородсодержащих кислот, б. ч. весьма хорошо растворимых в воде (к труднорастворимым относятся бихромат $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, перхлорат CsClO_4 , периодат CsJO_4 , перманганат CsMnO_4 , перренат CsReO_4 и нек-рые др.), и солей органич. кислот.

Н и т р а т CsNO_3 — бесцветное кристаллич. вещество, плавящееся при 414° и существующее в двух модификациях: гексагональной (до 154°) и кубической (выше 154°); характерна высокая растворимость CsNO_3 в воде (вес. %): 8,5 (0°); 18,7 (20°); 39,2 (50°); 57,3 (80°); 66,4 (100°). Нитрат Ц. получается при взаимодействии HNO_3 с карбонатом, гидроокисью или хлоридом Ц. Из водных р-ров нитрат Ц. выделяется в виде безводной соли, однако с избытком HNO_3 образуются кислые соли $\text{CsNO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ и $\text{CsNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$, к-рые при термич. разложении переходят в нитрит Ц. CsNO_2 .

А н а л и т и ч е с к о е о п р е д е л е н и е. Качественно Ц. обнаруживается по окрашиванию пламени горелки его летучими солями и по наиболее сильной спектральной линии Ц. 8521,1 Å. Для обнаружения Ц. могут быть использованы и высокочувствительные микрокристаллоскопич. реакции образования характерных (иногда крупных или окрашенных) кристаллов труднорастворимых соединений Ц., таких, как CsClO_4 , $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OCs}$, $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Cs}_2[\text{SnI}_6]$, CsBiI_4 и мн. др., обычно комплексных, солей тяжелых металлов. Однако образование аналогичных соединений почти всегда характерно и для рубидия и в большинстве случаев также для калия; поэтому идентификация Ц. в присутствии близких по свойствам щелочных элементов химическими методами ненадежна.

Для количественного определения Ц., присутствующего в анализируемых образцах в средних или макроконтрациях, обычно применяют весовые методы химич. анализа. Чаще всего осаждают Ц. в виде труднорастворимых хлороплатината $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$, перхлората CsClO_4 , тетрафенилбора $\text{Cs}[\text{C}_6\text{H}_5]_4\text{B}$, висмутодида CsBiI_4 и ряда других соединений, к-рые и являются весовой формой для определяемого Ц. Рубидий и, как правило, калий должны отсутствовать или быть предварительно отделены, что уже само по себе является сложной задачей. Отсутствие вполне селективных реагентов для Ц. делает определение его химич. методами одной из труднейших проблем аналитич. химии. Для определения микроконцентраций Ц. в анализируемых объектах в последнее время приобрел большое значение пламенно-фотомет-

рич. метод, позволяющий проводить анализ в присутствии рубидия и калия.

Получение. Соединения Ц. получают из лепидолита и поллукита; возможно извлечение Ц. из карналлита, перерабатываемого на соединения калия и металлич. магний, попутно с получением соединений рубидия (см. *Рубидий*), а также из цезийсодержащих бериллов, перерабатываемых ради получения соединений бериллия, и из нек-рых слюд, содержащих наряду с Ц. также рубидий.

При извлечении Ц. из лепидолита используют растворы, остающиеся после отделения лития (напр., маточные растворы после осаждения Li_2CO_3). Т. к. природа таких растворов определяется методами разложения лепидолита, то чаще всего выделение из них и дальнейшее концентрирование Ц., т. е. отделение его от рубидия и калия, осуществляется в виде квасцов.

Руды поллукита перед переработкой обогащают, чаще всего ручной рудоразборкой, с целью получения промышленных концентратов, к-рые могут содержать 10—30% окиси Ц., обычно 20—25%. Последующая гидрометаллургич. переработка таких концентратов может быть осуществлена различными методами. Важнейшими являются кислотные и методы сплавления и спекания. В основе первых лежит разложение соляной или бромистоводородной к-той с последующим осаждением Ц. из технич. р-ров в виде $3\text{CsCl} \cdot 2\text{SbCl}_3$ или $3\text{CsBr} \cdot 2\text{SbBr}_3$. В дальнейшем осажденные двойные галогениды Ц. и сурьмы переводятся соответственно в CsCl или CsBr гидролитич. разложением водой или растворами аммиака, или термич. разложением в вакууме; во всех случаях осадитель (SbHal_3) регенерируется. Известна переработка поллукита на основе разложения его плавиковой к-той.

Лучшим среди второй группы является метод спекания поллукита с CaO и CaCl_2 при 800—900°. Взаимодействие поллукита с реагентами протекает без образования растворимых алюминатов и силикатов по суммарной реакции: $(\text{Cs}, \text{Na})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 + 5\text{CaO} = 2(\text{Cs}, \text{Na})\text{Cl} + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$. После выщелачивания слеза водой раствор отфильтровывают и упаривают с H_2SO_4 для отделения избыточного калия в виде CaSO_4 , а затем осаждают Ц. в виде $3\text{CsCl} \cdot 2\text{SbCl}_3$; последнее соединение перерабатывают на CsCl , как указано выше.

Для попутного извлечения Ц. из очень бедного минерального сырья и р-ров различного происхождения актуальной является задача отделения Ц. от сопутствующих соединений рубидия и калия. В этом случае технология соединений Ц. начинается с химич. обогащения Ц. смеси выделенных соединения трех близких по свойствам щелочных элементов, что означает концентрирование Ц. или разделение Ц., рубидия и калия. В зависимости от природы исходного сырья или р-ров и требований к чистоте конечного продукта на стадии химич. обогащения либо используют форму первичного выделения Ц. или переходят к другому типу соединений. Для целей разделения Cs, Rb и K применяют трудоемкие процессы фракционированной кристаллизации или осаждения труднорастворимых соединений Ц. (и его аналогов) — алюмоквасцов, гексахлоростаннатов, гексахлоропльумбатов, а также гетерополиосоединений, таких как кремнемолибдат $2\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, кремневольфрамат $2\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, фосфоромолибдат $\text{Cs}_3\text{H}_4[\text{P}(\text{MoO}_4)_3]$ и нек-рые др. В этих рядах соединения Ц. наименее растворимы. Однако неизбежная изоморфная сокристаллизация Ц. и его аналогов в указанных соединениях ограничивает возможности их использования. Для получения соединений Ц. особой чистоты в последнее время пока-

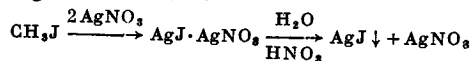
заны большие возможности использования полигалогенидов близких по свойствам щелочных элементов; в этой связи представляют интерес такие соединения, как $\text{Cs}[\text{J}(\text{BrCl})]$ и особенно $\text{Cs}[\text{J}(\text{Br})]$, для к-рого калиевые и рубидиевые аналоги не существуют.

Металлич. Ц. получают восстановлением галогенидов (обычно хлорида) Ц. металлич. кальцием в вакууме ($\sim 0,001$ мм рт. ст.) при 700—800°. В небольших количествах Ц. получают восстановлением его хромата Cs_2CrO_4 порошкообразным цирконием при 850°, что удобно для внесения Ц. в любые эвакуируемые сосуды, или медленным термич. разложением азида Ц. CsN_3 в вакууме (0,1 мм рт. ст.) при 390—500°; этот метод дает наиболее чистый металлич. Ц., пригодный для определения физич. и термодинамич. констант. Разрабатываются методы прямого получения Ц. из поллукита. Хранят металлич. Ц. в парафиновом масле или запаянных ампулах (из особого стекла), заполненных водородом.

Применение. Основные области применения Ц.: произ-во фотоэлементов, работающих в видимой, ИК-и УФ-областях спектра; светящихся газосветных трубок, заполненных инертными газами; сплавов, в к-рых Ц. является геттером, обеспечивающим удаление последних следов воздуха из вакуумных ламп и создание в них высокого вакуума; оптич. призм из CsBr и CsJ для целей ИК-спектроскопии. Нек-рое количество соединений Ц. применяют в медицине; в радиотерапии используют радионуклид Cs^{137} , являющийся γ -излучателем. Широко обсуждаются возможности применения соединений Ц. в катализе и уже проводятся эксперименты по использованию Ц. в качестве топлива в ионных двигателях.

Лит.: Перельман Ф. М., Рубидий и цезий, 2 изд., М., 1960; Плещев В. Е., Шахно И. В., Усп. химии, 1957, 26, вып. 8, 944; Цезий. Сб. [переводных] ст., под ред. В. Е. Плещева, М., 1956; 1963 (Редкие металлы); Перельман Ф. М., Рубидий и цезий. Перечень основных и возможных областей применения, М., 1959; Справочник по редким металлам, пер. с англ., М., 1965, с. 639—44; Основы металлургии, т. 3 — Легкие металлы, М., 1963, гл. 7; Плещев В. Е. [и др.], ДАН СССР, 1962, 143, № 6, 1364; 1963, 148, № 3, 601; Зиминая Г. В. [и др.], там же, 1965, 163, № 4, 887; Химия и технология редких и рассеянных элементов, т. 1, М., 1965, гл. 1; Филянд М. А., Семенова Е. И., Свойства редких элементов, 2 изд., М., 1964; Gmelin, 8 Aufl., Syst.-Num. 25, Caesium, B., 1938; Mellor, v. 2, L.—N. Y., Toronto, 1946; то же, v. 2, 1952; Pascal, t. 3, P., 1957. В. Е. Плещев.

ЦЕЙЗЕЛЯ МЕТОД — способ количественного определения алкоксильных групп в органич. соединениях; основан на взаимодействии анализируемого органич. вещества с кипящей HJ с плотн. 1,7, напр.: $\text{ROCH}_3 + \text{HJ} \rightarrow \text{CH}_3\text{J} + \text{ROH}$. Метильный радикал, связанный с кислородом, при этом отщепляется с образованием CH_3J , к-рый отгоняют из реакционной колбы в токе CO_2 , очищают от примесей J_2 и HJ поглощают спиртовым р-ром AgNO_3 и образовавшееся AgJ взвешивают:

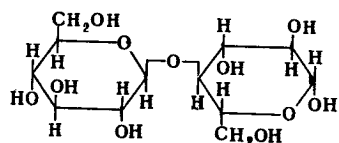


По количеству AgJ вычисляют содержание метоксильных групп в соединении. Один моль AgJ соответствует одной алкоксильной группе. На расщеплении простых эфиров с кипящей HJ основаны все последующие модификации метода; разработаны различные варианты для определения метоксильной, этоксильной, пропоксильной, бутоксильной и др. алкоксигрупп. Если анализируемое вещество нерастворимо в HJ , реакцию проводят в присутствии растворителей (фенол, пропионовый ангидрид и др.).

В настоящее время наиболее широко применяют вариант, при к-ром иодистый алкил после отгонки окисляют в иодат уксуснокислым р-ром брома в присутствии ацетата натрия. После удаления избытка брома муравьиной к-той иодат определяют йодомет-

рически (добавляют КJ, подкисляют и оттитровывают выделившийся иод тиосульфатом). Одному молу иодата соответствует одна алкоксильная группа. Предложены варианты, пользуясь к-рыми можно определять алкоксигруппы не только количественно, но и высчитать, какие и сколько алкоксигрупп содержится в молекуле органич. соединения. По этому методу образовавшиеся при взаимодействии с HJ алкилиды перегоняют в трубку для сжигания и сжигают в присутствии платинового контакта в токе воздуха. Образовавшиеся при этом J₂ и CO₂ поглощают: первый в серебряной гильзе, второй аскаритом, и взвешивают. По весу иода высчитывают содержание алкоксильных групп. По молекулярному отношению между найденным количеством CO₂ и J₂ устанавливают, какие алкоксильные группы содержит вещество. Метод впервые предложен С. Цейзелем в 1885. Лит.: Zeisel S., Monatsh. Chem., 1885, 6, 989; 1886, 7, 406; Vieböck F., Schwarbach A., Ber., 1930, 63, № 10, 2818; Fukuda M., Microchim. acta, 1960, № 3, 448. С. И. Обтемперская.

ЦЕЛЛОБИОЗА (4-О-β-D-глюкопиранозил-D-глюкоза) C₁₂H₂₂O₁₁, мол. в. 342,3 — восстанавливающий



дисахарид, построенный из остатков D-глюкозы, соединенных β-связью. Вследствие наличия полуацетального гидроксильного Ц. может существовать в α- и β-формах. β-Ц. получена в кристаллической форме, т. пл. 225°, [α]_D = +24,4° и +35,2° (равновесная система в воде). Ц. хорошо растворима в воде, плохо — в большинстве органических растворителей. Водные растворы Ц. мутаротируют (см. Мутаротация). Ц. дает реакции восстанавливающих сахаров, образует характерный фенилозаван и октаацетат.

Ц. получают гидролизом целлюлозы (целлюлозу вначале ацетируют, затем подвергают ацетолу, образующийся октаацетат Ц. гидролизуют), а также действием нек-рых микроорганизмов на целлюлозу. Синтетически Ц. может быть получена из D-глюкозы и ее производных (левоглюкозана и тетра-О-ацетил-D-глюкозилбромида). Ц. является строительной единицей целлюлозы и др. полисахаридов.

Лит. см. при ст. Углеводы и Целлюлоза. Л. И. Линеич.
ЦЕЛЛОЗОЛЫ — простые эфиры этиленгликоля и их ацетатов; бесцветные жидкости со слабым запахом, хорошо смешивающиеся как с полярными (спиртами, кетонами, гликолями), так и с неполярными (углеводородами, маслами) растворителями, а также с водой.

В таблице приведены основные Ц. и нек-рые их физич. свойства.

Название и формула	Т. вкл., °C	Т. кип., °C	Т. пл., °C	d ₂₀ ²⁰	n _D ²⁵
Метилцеллозольв CH ₃ ОНСН ₂ ОСН ₂	46,1	124,6	-85,1	0,9663	1,4017 г
Этилцеллозольв CH ₃ ОНСН ₂ ОСН ₂ СН ₃	44,4	135,1	—	0,9311	1,4060
Бутилцеллозольв ^а CH ₃ ОНСН ₂ ОСН ₂ СН ₂ СН ₃	74	171,1	—	0,9019	1,4190
Метилцеллозольвацетат ^б CH ₃ СОО(СН ₂) ₂ ОСН ₂	60	145,1	-65,1	1,0067	—
Этилцеллозольвацетат ^в CH ₃ СОО(СН ₂) ₂ ОСН ₂ СН ₃	57,2	156,4	-61,7	0,9748	1,4030

^а Вязкость 6,42 спз/20°, давление пара 0,76 мм/20°, коэфф. расширения 0,00092/20°; ^б давление пара 2 мм/20°; ^в вязкость 1,32 спз/20°, коэфф. расширения 0,0012/20°; г при 20°.

Ц. применяют гл. обр. как растворители для нитро- и ацетилцеллюлозы, природных и синтетич. смол, лаков, эмалей, минеральных масел, воска, парафина,

при окраске и набивке тканей, для изготовления аппретур для кожи, удаления лаковых покрытий, изготовления фотопленки, пропитки дерева, в качестве присадок к топливам (в количестве до 0,1%) для предотвращения образования кристаллов влаги, а также для др. целей.

При постоянной работе с Ц. необходима хорошая вентиляция; следует избегать также смачивания ими кожных покровов.

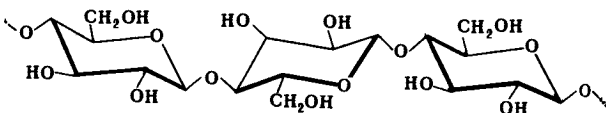
Лит.: Вайсбергер А. [и др.], Органические растворители, пер. с англ., М., 1958; Römpp H., Chemie-Lexikon, Bd 1, 5 Aufl., Stuttg., 1962; Condensed chemical dictionary, ed. A. and E. Rose, N. Y.—L., 1956. В. В. Щекин.

ЦЕЛЛОН — см. Целлюлозы эфиры.

ЦЕЛЛОФАН — см. Вискозные неволокнистые изделия.

ЦЕЛЛУЛОИД — см. Целлюлозы эфиры.

ЦЕЛЛЮЛОЗА — полисахарид, построенный из элементарных звеньев ангидро-D-глюкозы и представляющий собой поли-1, 4-β-D-глюкопиранозил-D-глю-



копиранозу. Макромолекула Ц. наряду с ангидро-глюкозными звеньями может содержать остатки других моносахаридов (гексоз и пентоз), а также уоновых кислот. Характер и количество таких остатков определяются условиями биохимич. синтеза. Ц. — главная составная часть клеточных стенок высших растений. Вместе с сопровождающими ее веществами она играет роль каркаса, несущего основную механич. нагрузку. Ц. содержится в основном в волосках семян нек-рых растений, напр. хлопчатника (97—98% Ц.), древесины (40—50% в расчете на сухое вещество), лубяных волокон, внутренних слоев коры растений (лен и рами — 80—90%, джут — 75% и др.), стеблях однолетних растений (30—40%), напр. камыша, кукурузы, злаковых растений, подсолнечника.

Выделение Ц. из природных материалов основано на действии реагентов, разрушающих или растворяющих нецеллюлозные компоненты. Характер обработки зависит от состава и структуры растительного материала. Для хлопкового волокна (нецеллюлозные примеси — 2,0—2,5% азотсодержащих веществ; ок. 1% пентозанов и пектиновых веществ; 0,3—1,0% жиров и восков; 0,1—0,2% минеральных солей) используют сравнительно мягкие методы выделения. Хлопковый пух подвергают варке (3—6 час., 3—10 атм) с 1,5—3%-ным р-ром едкого натра с последующей промывкой и отбелкой различными окислителями —

двуокисью хлора, гипохлоритом натрия, перекисью водорода. В р-р переходят нек-рые полисахариды с низким мол. весом (пентозаны, частично гексозаны), уоновые к-ты, часть жиров и восков. Содержание α-Ц. (фракция, нерастворимая в 17,5%-ном р-ре NaOH при 20° в течение 1 час.) может быть доведено до 99,8—99,9%. В результате частичного разрушения морфологии, структуры волокна при варке повышается реакционная способность Ц. (характеристика, определяющая растворимость эфиров, получаемых при последующей химич. переработке Ц., и фильтруемость прядильных р-ров этих эфиров).

Для выделения Ц. из древесины, содержащей 40—55% Ц., 5—10% других гексозанов, 10—20% пентозанов, 20—30% лигнина, 2—5% смол и ряд других примесей и имеющей сложную морфол. структуру, применяют более жесткие условия

обработки; чаще всего используют сульфитную или сульфатную варку древесной щепы.

При сульфитной варке древесину обрабатывают р-ром, содержащим 3—6% свободного SO_2 и ок. 2% SO_2 , связанного в виде бисульфита кальция, магния, натрия или аммония. Варка проводится под давлением при 135—150° в течение 4—12 час.; варочные р-ры при кислот. бисульфитной варке имеют рН от 1,5 до 2,5. При сульфитной варке происходит сульфирование лигнина с последующим переходом его в р-р. Одновременно часть гемицеллюлоз гидролизуются, образующиеся олиго- и моносахариды, а также часть смолистых веществ растворяются в варочном щелоке. При применении выделяемой по этому методу Ц. (с у л ь ф и т н о й Ц.) для химич. переработки (гл. обр. в произ-ве вискозного волокна) Ц. подвергают о б л а г о р а ж и в а н и ю, основной задачей к-рого является повышение химич. чистоты и однородности Ц. (удаление лигнина, гемицеллюлозы, снижение зольности и смолистости, изменение коллоидно-химич. и физич. свойств). Наиболее распространенные методы облагораживания — обработка отбеленной Ц. 4—10%-ным р-ром NaOH при 20° (холодное облагораживание) или 1%-ным р-ром NaOH при 95—100° (горячее облагораживание). Облагороженная сульфитная Ц. для химич. переработки имеет следующие показатели: 95—98% α -Ц.; 0,15—0,25% лигнина; 1,8—4,0% пентозанов; 0,07—0,14% смолы; 0,06—0,13% золы. Сульфитную Ц. применяют также для изготовления высококачественной бумаги и картона.

Древесную щепу можно также подвергать варке с 4—6%-ным водным р-ром NaOH (натронная варка) или его смесью с сернистым натрием (сульфатная варка) при 170—175° под давлением в течение 5—6 час. При этом происходит растворение лигнина, переход в р-р и гидролиз части гемицеллюлоз (гл. обр. гексозанов) и дальнейшие превращения образующихся сахаров в органич. оксикислоты (молочную, сахариную и др.) и кислоты (муравьиную). Смоляные и высшие жирные к-ты постепенно переходят в варочный щелок в виде натриевых солей (т. наз. «сульфатное мыло»). Щелочная варка применима для переработки как еловой, так и сосновой и лиственной древесины. При применении выделяемой по этому методу Ц. (с у л ь ф а т н о й Ц.) для химич. переработки древесину перед варкой подвергают предгидролизу (обработке разб. серной к-той при повышенной темп-ре). Предгидролизная сульфатная Ц., используемая для химич. переработки, после облагораживания и отбелки имеет следующий средний состав (%): α -Ц. — 94,5—96,9; пентозаны 2—2,5; смолы и жиры — 0,01—0,06; зола — 0,02—0,06. Сульфатную Ц. применяют также для выработки мешочных и оберточных бумаг, бумажных веревок, технич. бумаг (шпильные, наждачные, конденсаторные), писчих, типографских и беляных прочных бумаг (чертежные, картографические, для документов).

Сульфатная варка применяется для получения Ц. высокого выхода, используемой для выработки гофрированного картона и мешочной бумаги (выход Ц. из древесины составляет в этом случае 50—60% против ~35% для предгидролизной сульфатной Ц. для химич. переработки). Ц. высокого выхода содержит значительные количества лигнина (12—18%) и сохраняет форму щепы. Поэтому после варки ее подвергают механич. размолу. Натронная и сульфатная варка может быть использована и при выделении Ц. из соломы, содержащей большие количества SiO_2 , удаляемой при действии щелочи.

Из лиственной древесины и однолетних растений Ц. выделяют также г и д р о т р о п н о й в а р к о й — обработкой сырья конц. (40—50%) водными

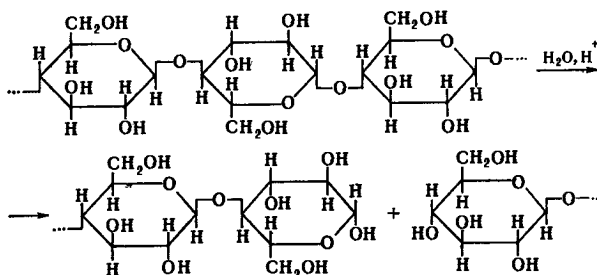
р-рами солей щелочных металлов и ароматич. карбоновых и сульфокислот (напр., бензойной, цимол- и ксилосульфокислот) при 150—180° в течение 5—10 час. Другие методы выделения Ц. (азотнокислотный, хлорно-щелочной и др.) не получили широкого распространения.

Для определения мол. веса Ц. обычно применяют вискозиметрический [по вязкости р-ров Ц. в медно-аммиачном р-ре, в водных р-рах четвертичных аммониевых оснований, гидроокиси кадмийэтилендиамина (т. наз. кадоксен), в щелочном р-ре железовиннокислового натриевого комплекса и др., или по вязкости эфиров Ц. — гл. обр. ацетатов и нитратов, полученных в условиях, исключающих деструкцию] и осмотический (для эфиров целлюлозы) методы. Степень полимеризации, определенная с помощью этих методов, различна для разных препаратов Ц.: 10—12 тыс. для хлопковой целлюлозы и целлюлозы лубяных волокон; 2,5—3 тыс. для древесной Ц. (по данным определения в ультрацентрифуге) и 0,3—0,5 тыс. для целлюлозы вискозного шелка.

Для Ц. характерна значительная полидисперсность по мол. весу. Фракционируют Ц. фракционным растворением или осаждением из медно-аммиачного р-ра, из раствора в куприэтилендиамина, кадмийэтилендиамина или в щелочном р-ре железовиннокислового натриевого комплекса, а также фракционным осаждением из р-ров нитратов Ц. в ацетоне или этилацетате. Для Ц. хлопка, лубяных волокон и древесной Ц. хвойных пород характерны кривые распределения по мол. весу с двумя максимумами; кривые для древесной Ц. лиственных пород имеют один максимум.

Ц. имеет сложную надмолекулярную структуру (см. Структуры надмолекулярные полимеров). На основании данных рентгенографич., электронографич. и спектроскопич. исследований обычно принимают, что Ц. относится к кристаллич. полимерам (см. Кристаллическое состояние полимеров). Ц. имеет ряд структурных модификаций, основные из к-рых природная Ц. и гидратцеллюлоза. Природная Ц. превращается в гидратцеллюлозу при растворении и последующем высаживании из р-ра, при действии конц. р-ров щелочи и последующем разложении щелочной Ц. и др. Обратный переход может быть осуществлен при нагревании гидратцеллюлозы в растворителе, вызывающем ее интенсивное набухание (глицерин, вода). Обе структурные модификации имеют различные рентгенограммы и сильно отличаются по реакционной способности, растворимости (не только самой Ц., но и ее эфиров), адсорбционной способности и др. Препараты гидратцеллюлозы обладают повышенной гигроскопичностью и крашиваемостью, а также более высокой скоростью гидролиза.

Наличие между элементарными звеньями в макромолекуле Ц. ацетальных (глюкозидных) связей обуславливает малую устойчивость ее к действию кислот, в присутствии к-рых протекает гидролиз Ц.:

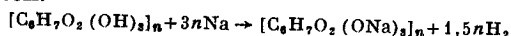


Скорость процесса зависит от ряда факторов, из к-рых решающим, особенно при проведении реакции в

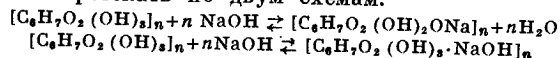
гетерогенной среде, является структура препаратов, определяющая интенсивность межмолекулярного взаимодействия. В начальной стадии гидролиза скорость может быть более высокой, что связано с возможностью существования в макромолекуле небольшого числа связей, менее устойчивых к действию гидролизующих реагентов, чем обычные гликозидные связи. Продукты частичного гидролиза Ц. наз. гидроцеллюлозой.

В результате гидролиза значительно изменяются свойства целлюлозного материала — снижается механич. прочность волокон (из-за уменьшения степени полимеризации), увеличивается содержание альдегидных групп и растворимость в щелочах. Частичный гидролиз не изменяет устойчивости препарата Ц. к щелочным обработкам. Продуктом полного гидролиза Ц. является глюкоза. Промышленные методы гидролиза целлюлозосодержащего растительного сырья заключаются в обработке разб. водными р-рами HCl и H₂SO₄ (0,2—0,3%) при 150—180°; выход сахаров при ступенчатом гидролизе — до 50%.

По химич. природе Ц. представляет собой полиатомный спирт. Благодаря наличию в элементарном звене макромолекулы гидроксильных групп Ц. вступает в реакцию с щелочными металлами и основаниями. При обработке высушенной Ц. р-ром металлич. натрия в жидком аммиаке при минус 25—50° в течение 24 час. образуется тринатрийалкоголят целлюлозы:



При действии на Ц. конц. р-ров щелочей наряду с химич. реакцией протекают и физико-химич. процессы — набухание Ц. и частичное растворение ее низкомолекулярных фракций, структурные превращения. Взаимодействие гидроокиси щелочного металла с Ц. может протекать по двум схемам:



Реакционная способность первичных и вторичных гидроксильных групп Ц. в щелочной среде различна. Наиболее ярко выражены кислотные свойства у гидроксильных групп, расположенных у второго углеродного атома элементарного звена Ц., входящих в состав гликолевой группировки и находящихся в α-положении к ацетальной связи. Образование алкоголята Ц., по-видимому, происходит как раз за счет этих гидроксильных групп, в то время как при взаимодействии с остальными OH-группами образуется молекулярное соединение. Прямые экспериментальные доказательства образования соединения Ц. со щелочью того или иного типа пока отсутствуют.

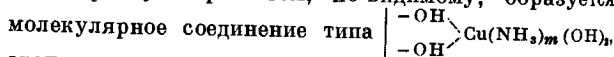
Состав щелочной Ц. зависит от условий ее получения — концентрации щелочи, темп-ры, характера целлюлозного материала и др. Вследствие обратимости реакции образования щелочной Ц. повышение концентрации щелочи в р-ре приводит к увеличению γ (количество замещенных гидроксильных групп на 100 элементарных звеньев макромолекулы Ц.) щелочной Ц., а снижение темп-ры мерсеризации — к увеличению γ щелочной Ц., получаемой при действии эквивалентных р-ров щелочи, что объясняется различием в температурных коэфф. прямой и обратной реакций. Различная интенсивность взаимодействия с щелочами разных целлюлозных материалов связана, по-видимому, с особенностями физич. структуры этих материалов.

Важной составной частью процесса взаимодействия Ц. с щелочами является набухание Ц. и растворение ее низкомолекулярных фракций. Эти процессы облегчают удаление из Ц. низкомолекулярных фракций (гемиллюлоз) и диффузию этерифицирующих реагентов внутрь волокна при последующих процессах

этерификации (напр., при ксантогенировании). При понижении темп-ры степень набухания значительно увеличивается. Напр., при 18° увеличение диаметра хлопкового волокна при действии 12%-ного NaOH составляет 10%, а при —10° достигает 66%. При увеличении концентрации щелочи происходит сначала увеличение, а затем (св. 12%) снижение степени набухания. Максимальная степень набухания наблюдается при тех концентрациях щелочи, при к-рых происходит появление рентгенограммы щелочной Ц. Эти концентрации различны для разных целлюлозных материалов: для хлопка 18% (при 25°), для рами 14—15%, для сульфитной целлюлозы 9,5—10%. Взаимодействие Ц. с конц. р-рами NaOH широко используют в текстильной пром-сти, при произ-ве искусственных волокон и простых эфиров Ц.

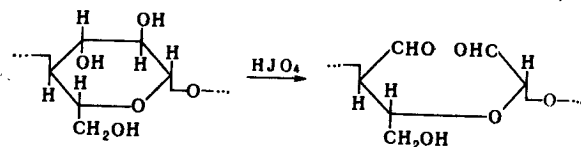
Взаимодействие Ц. с другими гидроокисями щелочных металлов протекает аналогично реакции с едким натром. Рентгенограмма щелочной Ц. появляется при действии на препараты природной Ц. примерно эквивалентных (3,5—4,0 моль/л) р-ров гидроокисей щелочных металлов. Сильные органич. основания — нек-рые гидроокиси тетраалкил (арил) аммония, по-видимому, образуют с Ц. молекулярные соединения.

Особое место в ряду реакций Ц. с основаниями занимает ее взаимодействие с куприаммингидратом [Cu(NH₃)₄](OH)₂, а также с рядом других комплексных соединений меди, никеля, кадмия, цинка — куприэтилендиамин [Cu(en)₂](OH)₂ (en — молекула этилендиамина), ниоксаном [Ni(NH₃)₆](OH)₂, ниоксеном [Ni(en)₃](OH)₂, кадоксеном [Cd(en)₃](OH)₂ и др. В этих продуктах Ц. растворяется. Строение и состав химич. соединения, образующегося при растворении Ц. в куприаммингидрате, однозначно не установлены. Наиболее вероятным является предположение о взаимодействии куприаммингидрата с вторичными гидроксильными группами, образующими гликолевую группировку. При этом, по-видимому, образуется



значение γ не превышает 200. Путем растворения Ц. в куприаммингидрате получают конц. (содержание Ц. 6—12%) вязкие р-ры, применяемые для формирования гидратцеллюлозного волокна (см. Медно-аммиачное волокно). Осаждение Ц. из медно-аммиачного р-ра осуществляется при действии воды, водных р-ров щелочи или к-ты.

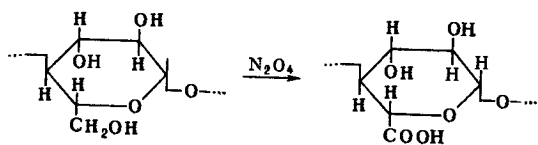
При действии окислителей происходит частичное окисление Ц. — процесс, успешно используемый в технологии (отбелка Ц. и хлопчатобумажных тканей, предсозревание щелочной Ц.). Окисление Ц. — побочный процесс при облагораживании Ц., приготовления медно-аммиачного прядильного р-ра, эксплуатации изделий из целлюлозных материалов. Продукты частичного окисления Ц. носят название оксидов целлюлозы. В зависимости от характера окислителя окисление Ц. может носить избирательный или неизбирательный характер. К наиболее избирательно действующим окислителям относится иодная к-та и ее соли, окисляющие гликолевую группировку элементарного звена Ц. с разрывом пиранового цикла (образование диальдегидцеллюлозы):



При действии иодной к-ты и периодатов окисляется также незначительное число первичных гидроксиль-

ных групп (до карбоксильных или альдегидных). По аналогичной схеме окисляется Ц. при действии тетраацетата свинца в среде органич. растворителей (уксусная к-та, хлороформ).

По устойчивости к действию к-т диальдегидцеллюлоза мало отличается от исходной Ц., но значительно менее устойчива к действию щелочей и даже воды, что является результатом гидролиза полуацетальной связи в карбоксильные действие хлората натрия (образование дикарбоксилцеллюлозы), а также восстановление их до гидроксильных (образование т. наз. «диспирт»-Ц.) стабилизируют окисленную Ц. к действию щелочных реагентов. Растворимость нитратов и ацетатов диальдегидцеллюлозы даже невысокой степени окисления ($\gamma=6-10$) значительно ниже, чем растворимость соответствующих эфиров Ц., по-видимому, вследствие образования при этерификации межмолекулярных полуацетальных связей. При действии на Ц. двуокиси азота окисляются преим. первичные гидроксильные группы до карбоксильных (образование монокарбоксилцеллюлозы):



Реакция протекает по радикальному механизму с промежуточным образованием азотистокислых эфиров Ц. и последующими окислительными превращениями этих эфиров. До 15% от общего содержания карбоксильных групп являются неуроновыми (образуются СООН-группы у второго и третьего углеродных атомов). Одновременно происходит окисление гидроксильных групп у этих атомов до кетогрупп (до 15—20% от общего количества окисленных гидроксильных групп). Образование кетогрупп является, по-видимому, причиной крайне низкой устойчивости монокарбоксилцеллюлозы к действию щелочей и даже воды при повышенной темп-ре.

При содержании 10—13% СООН-групп монокарбоксилцеллюлоза растворяется в разб. р-ре NaOH, водных р-рах аммиака, пиридина с образованием соответствующих солей. Ее ацетилирование протекает медленнее, чем Ц.; ацетаты не полностью растворяются в метилхлориде. Нитраты монокарбоксилцеллюлозы не растворяются в ацетоне даже при содержании азота до 13,5%. Эти особенности свойств сложных эфиров монокарбоксилцеллюлозы связаны с образованием межмолекулярных эфирных связей при взаимодействии карбоксильных и гидроксильных групп. Монокарбоксилцеллюлоза применяется как кровоостанавливающее средство, как катионит для разделения биологически активных веществ (гормоны). Путем комбинированного окисления Ц. периодатом, а затем хлоритом и двуокисью азота синтезированы препараты т. наз. трикарбоксилцеллюлозы, содержащие до 50,8% СООН-групп.

Направление окисления Ц. при действии на нее неизбирательных окислителей (двуокиси хлора, соли хлорноватистой к-ты, перекиси водорода, кислород в щелочной среде) в значительной степени зависит от характера среды. В кислой и нейтральной средах при действии гипохлорита и перекиси водорода происходит образование продуктов восстановления водородного типа, по-видимому, в результате окисления первичных гидроксильных групп до альдегидных и одной из вторичных ОН-групп — до кетогруппы (перекись водорода окисляет также гликолевые группировки с разрывом пиранового цикла). При окислении ги-

похлоритом в щелочной среде альдегидные группы постепенно превращаются в карбоксильные, вследствие чего продукт окисления имеет кислотный характер. Обработка гипохлоритом — один из наиболее часто применяемых методов отбелки Ц. Для получения высококачественной Ц. высокой степени белизны ее отбеливают двуокисью хлора или хлоритом натрия в кислой или щелочной среде. При этом происходит окисление лигнина, разрушение красящих веществ, а также окисление альдегидных групп в макромолекуле Ц. до карбоксильных; гидроксильные группы не окисляются. Окисление кислородом воздуха в щелочной среде, протекающее по радикальному механизму и сопровождающееся значительной деградацией Ц., приводит к накоплению в макромолекуле карбонильных и карбоксильных групп (предсозревание щелочной Ц.).

Наличие в элементарном звене макромолекулы Ц. гидроксильных групп позволяет осуществить переход к таким важным классам производных Ц., как простые и сложные эфиры. Эти соединения благодаря ценным свойствам используют в различных отраслях техники — при получении волокон и пленок (ацетаты, нитраты Ц.), пластмасс (ацетаты, нитраты, этиловые, бензиловые эфиры), лаков и электроизоляционных покрытий, в качестве стабилизаторов суспензий и загустителей в нефтяной и текстильной промышленности (низкозамещенная карбоксиметилцеллюлоза). Подробно см. *Целлюлозы эфиры*.

Волокна на основе Ц. (природные и искусственные) — полноценный текстильный материал, обладающий комплексом ценных свойств (высокие прочность и гигроскопичность, хорошая окрашиваемость). Недостатки целлюлозных волокон — горючесть, недостаточная высокая эластичность, легкое разрушение под действием микроорганизмов и т. д. Тенденция к направленному изменению (модификации) свойств целлюлозных материалов вызвала появление ряда новых производных Ц., а в нек-рых случаях и новых классов производных Ц.

Модификацию свойств и синтез новых производных Ц. осуществляют с использованием двух групп методов:

1) этерификацией, О-алкилированием или превращением гидроксильных групп элементарного звена в другие функциональные группы (окисление, нуклеофильное замещение с использованием в качестве исходных веществ нек-рых эфиров Ц. — нитратов, эфиров с *n*-толуол- и метансульфокислотой);

2) привитой сополимеризацией или взаимодействием Ц. с полифункциональными соединениями (превращение Ц. соответственно в разветвленный или спитый полимер). О модификации свойств Ц. методами этерификации и О-алкилирования см. *Целлюлозы эфиры*.

Одним из наиболее общих методов синтеза различных производных Ц. является нуклеофильное замещение. Исходными веществами в этом случае служат эфиры Ц. с нек-рыми сильными к-тами (толуол- и метансульфокислотой, азотной и фенилфосфорной к-тами), а также галогенодезоксипроизводные Ц. С помощью реакции нуклеофильного замещения синтезированы производные Ц., в к-рых гидроксильные группы заменены галогенами (хлор, фтор, иод), родановой, нитрильной и другими группами; синтезированы препараты дезоксицеллюлозы, содержащие гетероциклы (пиридин и пиперидин), получены эфиры Ц. с фенолами и нафтолами, ряд сложных эфиров Ц. (с высшими карбоновыми к-тами, α -аминокислотами, непредельными к-тами). Внутримолекулярная реакция нуклеофильного замещения (омыление тозилowych эфиров Ц.) приводит к образованию смешанных полисахаридов, содержащих 2,3- и 3,6-ангидроциклы.

Наибольшее практич. значение для создания целлюлозных материалов, обладающих новыми технически ценными свойствами, имеет синтез привитых сополимеров Ц. К наиболее распространенным методам синтеза привитых сополимеров Ц. относятся использование реакции передачи цепи на Ц., радиационно-химич. сополимеризация и использование окислительно-восстановительных систем, в к-рых Ц. играет роль восстановителя. В последнем случае образование макрорадикала может идти за счет окисления как гидроксильных групп Ц. (окисление солями церия), так и специально введенных в макромолекулу функциональных групп — альдегидных, аминогрупп (окисление солями ванадия, марганца), или разложения диазосоединения, образующегося при диазотировании введенных в Ц. ароматич. аминогрупп. Синтез *привитых сополимеров Ц.* в ряде случаев может быть проведен без образования гомополимера, что уменьшает расход мономера. Привитые сополимеры Ц., состоящие из смеси исходной Ц. (или ее эфира, на к-рый осуществляется прививка) и привитого сополимера (40—60%). Степень полимеризации привитых цепей колеблется в зависимости от метода инициирования и характера прививаемого компонента от 300 до 28 000.

Изменение свойств в результате привитой сополимеризации определяется характером прививаемого мономера. Прививка стирола, акриламида, акрилонитрила приводит к увеличению прочности хлопкового волокна в сухом состоянии. Прививка полистирола, полиметилметакрилата и полибутилакрилата позволяет получить гидрофобные материалы. Привитые сополимеры Ц. с гибкоцепными полимерами (полиметилакрилат) при достаточном большом содержании привитого компонента являются термопластичными. Привитые сополимеры Ц. с *полиэлектролитами* (полиакриловая к-та, полиметилвинилпиридин) можно использовать в качестве ионообменных тканей, волокон, пленок.

Одним из недостатков волокон из Ц. является невысокая эластичность и, как следствие, плохое сохранение формы изделий и повышенная сминаемость. Устранение этого недостатка достигается путем образования межмолекулярных связей при обработке тканей полифункциональными соединениями (диметилмочевина, диметилдциклоэтиленмочевина, триметилмеламин, диметилотриазон, различные диэпоксиды, ацетали), реагирующих с ОН-группами Ц. Наряду с образованием химич. связей между макромолекулами Ц. происходит полимеризация сшивающего реагента с образованием линейных и пространственных полимеров. Ткани из целлюлозных волокон пропитывают р-ром, содержащим сшивающий реагент и катализатор, отжимают, сушат при невысокой темп-ре и подвергают термообработке при 120—160° в течение 3—5 мин. При обработке Ц. полифункциональными сшивающими реагентами процесс протекает гл. обр. в аморфных участках волокна. Для достижения одинакового эффекта несминаемости расход сшивающего реагента при обработке *вискозных волокон* должен быть значительно выше, чем при обработке хлопкового волокна, что связано, по-видимому, с более высокой степенью кристалличности последнего.

Лит.: Роговин З. А., Шорыгина Н. Н., Химия целлюлозы и ее спутников, М.—Л., 1953; Никитин Н. И., Химия древесины и целлюлозы, М.—Л., 1962; Успехи химии целлюлозы и крахмала, под ред. Дж. Хонимена, пер. с англ., М., 1962; Роговин З. А., Хим. волокна, 1964, № 1, 19; Лившиц Р. М., Роговин З. А., Усп. химии, 1965, 34, вып. 6, 1086.

ЦЕЛЛЮЛОЗА ВИСКОЗНАЯ — *целлюлоза*, предназначенная для химич. переработки на *вискозное волокно* (филаментную нить, кордное и штапельное

волокно) и пленку — целлофан. В качестве Ц. в. применяют гл. обр. обогащенную древесную сульфитную и предгидролизную сульфатную целлюлозу, выделенную из древесины ели и нек-рых лиственных пород (бук). Качество Ц. в. определяется рядом химич., физико-химич. и технологич. показателей (содержание α -целлюлозы и низкомолекулярных полисахаридов — т. наз. *гемицеллюлоз*, количество карбоксильных и альдегидных групп, содержание лигнина, жиров и смол, золы; средняя степень полимеризации и полидисперсность по мол. весу, смачиваемость и набухание, реакционная способность и др.). Аналитич. показатели Ц. в. изменяются в соответствии с направлением переработки. При переработке на вискозный шелк и штапель содержание α -целлюлозы в Ц. в. составляет 92—93%, на кордную нить — 96—97%, содержание гемицеллюлоз (растворимых в 17,5%-ном р-ре NaOH фракций целлюлозы со степенью полимеризации < 200, маннана, ксилана и др. полисахаридов) 8—3% соответственно. При увеличении содержания гемицеллюлоз уменьшается равномерность процесса ксантогенирования и ухудшаются механич. свойства готового волокна (прочность в мокром состоянии, сопротивление истиранию). Содержание в Ц. в. жиров и смол, определяемое экстракцией дихлорэтаном, не должно быть больше 0,2—0,3%, зольность не ниже 0,08% (зольность Ц. в. для высокопрочного вискозного корда < 0,05%), при этом содержание железа должно быть не больше 10 мг/кг для Ц. в., перерабатываемой на шелк, и не больше 20 мг/кг — для Ц. в. на штапельное волокно.

Скорость и равномерность ксантогенирования связаны с показателями набухания и смачиваемости Ц. в. (набухание Ц. в. в 18%-ном NaOH при 20° должно составлять 400—550%, смачиваемость — время впитывания капли 18%-ного р-ра NaOH — 8—15 сек.). Наиболее важной технологич. характеристикой Ц. в. является реакционная способность, указывающая на различие в фильтруемости прядильных р-ров, связанное с полидисперсностью исходной Ц. в. и морфологич. неоднородностью ее строения. Реакционная способность Ц. в. должна составлять не больше 90/11 (числитель — количество CS₂, необходимое для получения нормально фильтрующейся вискозы с концентрацией α -целлюлозы 3%; знаменатель — концентрация NaOH в вискозе).

Лит.: Роговин З. А., Основы химии и технологии производства химических волокон, т. 1, М., 1964, с. 199—225; Никитин Н. И., Химия древесины и целлюлозы, М.—Л., 1962, с. 676—91.

ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ЭФИРЫ — продукты О-алкилирования (простые Ц. э.) или ацилирования (сложные Ц. э.) гидроксильных групп *целлюлозы* общих формул $[C_6H_7O_2(OR)_3]_n$ и $[C_6H_7O_2(OCOR)_3]_n$ соответственно.

Основными методами синтеза простых Ц. э. являются реакции взаимодействия щелочной целлюлозы с галогеналкилами или алкилсульфатами. Процесс проводится при повышенной темп-ре (80—120°). Активность этерифицирующих реагентов тем больше, чем меньше мол. вес углеводородного радикала. На степень этерификации оказывает значительное влияние концентрация щелочи, применяемой при мерсеризации целлюлозы. От этого зависит также и расход этерифицирующего реагента на основную (этерификация) и побочную (омыление) реакции. Как правило, простые Ц. э. получают в среде 30—50%-ного NaOH. Продолжительность этерификации 5—10 час. Простые Ц. э. с высшими спиртами (гексильным, гептиловым, октиловым, нониловым, дециловым) могут быть получены при применении в качестве О-алкилирующего реагента соответствующих эфиров ароматич. сульфокислот.

В этом случае О-алкилированию подвергают целлюлозу, растворенную в водном р-ре гидроокиси триэтилбензиламмония. Простые Ц. э. могут быть получены также О-алкилированием целлюлозы окисями алкенов (окиси этилена, бутилена и др.) в щелочной среде и диазоалканами (диазометан).

Свойства простых Ц. э. зависят от мол. веса вводимого радикала, степени этерификации и степени полимеризации эфира. С увеличением алкильного радикала ослабляется прочность связи между макромолекулами. Вследствие этого снижается темп-ра размягчения, прочность пленок. Напр., у этилцеллюлозы т. размягч. 165—185°, гексилцеллюлозы 55—65°. Эфиры целлюлозы и низших алифатич. спиртов (метиловый, этиловый) при степени этерификации, соответствующей значению $\gamma=50-200$ (γ —количество замещенных гидроксильных групп на 100 глюкозных остатков макромолекулы целлюлозы), растворимы в разб. р-рах щелочи и в воде. Эфиры более высокой степени этерификации растворяются в органич. растворителях. Максимальной растворимостью в различных органич. растворителях обладают эфиры с $\gamma=220-250$, для к-рых характерна и минимальная темп-ра размягчения, что связано с более низкой энергией межмолекулярного взаимодействия в этих соединениях нерегулярного строения. Водорастворимую *метилцеллюлозу* (содержание метоксильных групп 26,5—32,5%) получают обработкой щелочной целлюлозы хлористым метилом при повышенной темп-ре под давлением. Ее используют как загуститель в ряде производств (в текстильной промышленности, типографском деле, косметич. и пищевой пром-сти).

Этилцеллюлозу получают этерификацией щелочной целлюлозы (концентрация NaOH при мерсеризации 40—50%) хлористым этилом при 110—140°. Этилцеллюлоза хорошо растворима в смесях бензола и метанола, толуола и этанола, в пиридине, хорошо совмещается с различными пластификаторами. Этилцеллюлозу с $\gamma=230-260$ используют в произ-ве пластиков и пленок, обладающих сравнительно высокой прочностью, гибкостью и морозостойкостью. Для предохранения этилцеллюлозных пленок от фотохимич. деструкции в состав композиции при формовании вводят стабилизаторы (антиоксиданты).

Бензиловый Ц. э. получают действием хлористого бензила на щелочную целлюлозу. Бензилцеллюлоза растворима в высших алифатич. и циклич. кетонах, сложных эфирах, смеси толуола и этанола, имеет высокое уд. электрич. сопротивление, хорошо совмещается с большинством синтетич. полимеров и пластификаторов.

Представляет интерес оксиэтиловый Ц. э., образующийся при действии на щелочную целлюлозу окиси этилена. Последняя взаимодействует как с гидроксильными группами целлюлозы, так и с оксидильными группами. При этом образуется привитой сополимер целлюлозы и полиэтиленоксида. Использование оксиэтилцеллюлозы основано на растворимости ее в воде и высокой вязкости и стабильности образующихся р-ров (загуститель суспензий). В текстильной, бумажной, нефтяной и др. отраслях пром-сти широко применяют натриевую соль простого Ц. э., содержащую карбоксильные группы — *карбоксиметилцеллюлозу*.

Из производных Ц. э. наиболее широкое применение находят сложные эфиры с органич. (ацетаты, ацетобутираты) и неорганич. (нитраты, ксантогенаты) к-тами. При синтезе сложных Ц. э. этерифицирующими реагентами служат к-ты или их ангидриды и хлорангидриды.

Низкозамещенные уксуснокислые Ц. э. могут быть синтезированы этерификацией целлюлозы ук-

сусной к-той (содержание связанной уксусной к-ты 20—25%). По этому методу нельзя получить триацетат целлюлозы вследствие сильного межмолекулярного взаимодействия. Для синтеза высокозамещенных ацетатов целлюлозы используют ангидрид уксусной к-ты. В промышленных условиях ацетилирование проводят при 30—45° в присутствии катализаторов — серной (1—10% от веса целлюлозы) или хлорной (до 1%) к-ты и растворителя (уксусная к-та, метилхлорид); при ацетилировании в гетерогенной среде используют разбавитель (бензол, толуол). Продуктом реакции является триацетат целлюлозы (теоретич. содержание связанной CH_3COOH 62,5%), растворимый в хлорированных углеводородах (метилхлорид, хлороформ), ледяной уксусной к-те и нек-рых других растворителях. Триацетат целлюлозы применяют для получения волокон (арнел, курплета). Частичным омылением триацетата, образующегося при гомогенном ацетилировании, получают *ацетилцеллюлозу* с $\gamma=220-270$ (т. наз. вторичный ацетат целлюлозы), растворимую в ацетоне. Триацетат омыляют при 30—35° в течение 20—24 час. в присутствии 15% (от веса целлюлозы) H_2SO_4 , разбавляя водой ацетилирующую смесь до концентрации уксусной к-ты 90—95%. Растворы вторичной ацетилцеллюлозы в ацетоне применяют для формования *ацетатного волокна*. Вторичный ацетат широко применяют также в произ-ве лаков и пластич. масс.

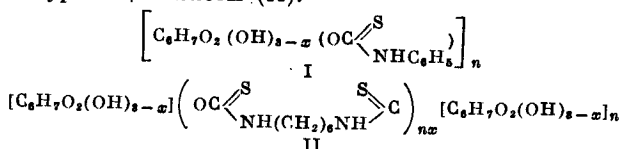
Известный практич. интерес представляют смешанные Ц. э. с уксусной и масляной к-тами (ацетобутираты). В состав ацилирующей смеси, кроме уксусного ангидрида, вводят масляную к-ту; реакция идет через промежуточную стадию образования смешанного ангидрида уксусной и масляной к-т, этерифицирующего целлюлозу. Ацетобутираты хорошо совмещаются с пластификаторами, обладают большей гидрофобностью и лучшими диэлектрич. свойствами, чем ацетаты целлюлозы. Их используют в произ-ве пластмасс и лаков. Ц. э. с муравьиной к-той (форматы) можно получить прямой этерификацией целлюлозы смесью муравьиной и серной к-т. Формилирование заканчивается в гомогенной среде. Форматы легко омыляются при действии влаги воздуха.

Одни из наиболее широко применяемых типов сложных Ц. э. с минеральными к-тами — нитраты, к-рые получают при обработке целлюлозы нитрующей смесью, содержащей азотную и серную к-ты и воду. Основной областью применения нитратов целлюлозы является произ-во взрывчатых веществ (бездымного пороха). Наряду с этим нитраты используют также в произ-ве пластич. масс (целлулоида), кинопленки и лаков. О нитратах целлюлозы подробнее см. *Нитроцеллюлоза*.

Ц. э. с серной к-той (сульфаты) синтезируют действием на сухую целлюлозу паров SO_3 , этерификацией ее хлорсульфоновой к-той в присутствии пиридина, а также обработкой смесями серной к-ты с алифатич. спиртами. В качестве побочных продуктов сульфаты образуются при синтезе нитратов и ацетатов целлюлозы. Сульфаты устойчивы к обработке в щелочной среде; при относительно невысокой степени этерификации (γ ок. 50) они растворимы в воде (в том числе в виде солей с одно- и поливалентными металлами) и могут использоваться в тех же отраслях пром-сти, что и другие водо- и щелочерастворимые Ц. э.

Наиболее важным в практич. отношении типом сложных Ц. э. являются *ксантогенаты целлюлозы*, образующиеся при взаимодействии щелочной целлюлозы с сероуглеродом и применяемые в произ-ве вискозных волокон. Значительный интерес представляет получение волокон из стабильных произ-

водных ксантогенатов целлюлозы, в частности из фенилтиоуретанцеллюлозы (I) и гексаметилендиаминтиоуретанцеллюлозы (II):



Волокно из I (гектакс) превосходит по устойчивости к к-там и щелочам ацетилцеллюлозное волокно и обладает рядом специфических ценных свойств (в частности, бактериостатичностью).

Синтез низкозамещенных простых и сложных Ц. э. является одним из методов направленного изменения свойств целлюлозных материалов. Напр., для придания хлопковому волокну высокой устойчивости к действию гнилостных микроорганизмов, а также повышенной термостойкости его частично ацетируют или цианэтилируют. Цианэтиловый эфир целлюлозы образуется при взаимодействии целлюлозы с акрилонитрилом в присутствии разб. р-ров NaOH. По аналогичной схеме был осуществлен синтез низкозамещенного простого эфира с акриламидом. Существенный недостаток этого метода — повышенный расход О-алкилирующего реагента на побочную реакцию омыления. Поверхностная этерификация целлюлозы действием хлорангидридов хлоралкановых к-т позволяет получить полностью гидрофобные ткани. Аналогичный эффект снижения гигроскопичности и одновременного уменьшения усадки пленки достигается при синтезе смешанных Ц. э. и α-гидроперфторизомасляной к-ты, осуществляемом путем этерификации бис-трифторметилкетеном вторичного ацетата целлюлозы, растворенного в ацетоне. Гидрофобные целлюлозные материалы могут быть получены также при взаимодействии Ц. с кремнийсодержащими соединениями.

Снизить горючесть целлюлозы можно введением в макромолекулу остатков фосфорсодержащих соединений, напр. при синтезе метилфосфитов и фосфитов целлюлозы.

Значительное место среди низкозамещенных простых Ц. э. занимают эфиры, содержащие алифатич. или ароматич. аминогруппы. Соединения такого типа используются в качестве ионитов, гл. обр. в ионообменной хроматографии, а также как исходные вещества для дальнейших превращений (в частности, при синтезе привитых сополимеров целлюлозы). Из Ц. э., содержащих N, N-дизамещенную алифатич. аминогруппу, следует отметить диэтиламиноэтилцеллюлозу, получаемую при взаимодействии щелочной

целлюлозы с β-хлорэтилдиетиламино. Ввести ароматич. аминогруппу можно при взаимодействии целлюлозы с сернокислым эфиром оксиэтилсульфониланилина или щелочной целлюлозы с ω-хлор-п-аминоацетофеноном. Ц. э. этого типа применяют при синтезе привитых сополимеров целлюлозы. Одной из основных областей применения Ц. э. является получение на их основе пластич. масс. Однако вследствие недостаточной термопластичности они непосредственно, в чистом виде, не могут быть переработаны известными методами в пластмассы. Поэтому их смешивают с пластификаторами — эфирами фосфорной (трифенилфосфат, триэтилфосфат и др.), фталевой (диметилфталат, дибутилфталат, диэтилфталат, диокрилфталат и др.) и себаценовой (дибутилсебацат, диоктилсебацат и др.) к-т. Для придания других специальных свойств эфирцеллюлозным пластмассам добавляют различные наполнители (гипс, тяжелый шпат, каолин и др. в количестве 36—40%), красители (окислы титана, охра, нитрозные красители) и стабилизаторы (n-трет-бутилфенол, фенилсалицилат и др.).

После хорошего смешения всех перечисленных компонентов получают исходный материал — этрол, пригодный для формования в изделия применяемыми в технологии пластмасс методами.

Свойства эфирцеллюлозных этролов, нашедших наибольшее распространение, приведены в таблице.

Эфирцеллюлозные этролы перерабатывают методами литья под давлением, экструзии, вакуумформованием и прессованием (см. *Пластических масс переработка*). Их применяют для изготовления рулевых колес, подлокотников, приборных щитков, кнопок, ручек катеров и легковых автомобилей, деталей холодильников и электроизоляционных деталей изделий ширпотреба.

От этролов несколько отличаются целлулоид и целлон. Целлулоид — пластич. масса, полученная из нитрата целлюлозы (коллоксилина) с добавкой пластификаторов (дибутилфталат, камфара синтетическая, касторовое масло, централит, вазелиновое масло), пигментов и красителей в присутствии растворителей (этиловый спирт, этилцеллозоль и др.).

Целлулоид перерабатывают горячим штампованием, прессованием и механич. обработкой и применяют его для остекления измерительных приборов, изготовления планшетов, угольников, линеек, клавиатуры музыкальных изделий и пищевых машинок, игрушек и различных галантерейных товаров. Основным недостатком целлулоида является его горючесть.

Целлон — термoplastич. масса, состоящая из ацетилцеллюлозы с содержанием связанной уксусной к-ты 40—50%, пластификаторов и красителя. Одним

Основные свойства эфирцеллюлозных этролов и целлулоида

Показатели	Ацетилцеллюлозные этролы	Ацетобутиратцеллюлозные этролы	Этилцеллюлозные этролы	Нитроцеллюлозные этролы	Целлулоид
Плотность, г/см ³	1,3—1,4	1,2—1,3	1,2—1,8	1,8—1,9	1,30—1,35
Содержание летучих веществ, %	≥3,0	≥0,8	—	—	≥2,3
Уд. ударная вязкость, кг·см/см ²	40—50	40—55	—	4,0—4,5	100—115
Предел прочности, кг/см ² : при статич. изгибе	300—500	350—450	350—360	360—400	*
при растяжении	250—300	200—250	—	250—400	380—440
Твердость по Бринеллю, кг/мм ²	3—5	3,5—5,0	5—10	—	10—18
Относительное удлинение при разрыве, %	10—15	15—20	—	8—9	—
Теплостойкость по Вика, °C	70—90	70—80	—	—	—
Теплостойкость по Мартенсу, °C	40—50	35—40	38—47	—	—
Водопоглощение за 24 часа, г/дм ²	≥4,0	≥0,2	≥0,2—0,9	≥0,3—0,9	+40
Модуль упругости, кг/см ²	10000—11000	8000—10000	10000—19000	—	—
Уд. объемное электрич. сопротивление, ом/см	—	—	10 ¹² —8·10 ¹²	10 ¹²	—
Электрическая прочность, кВ/мм	10—12	10—12	14—15	7—10	—

* При однократном изгибе не должен ломаться.

из важнейших технич. свойств целлона, выгодно отличающим его от целлулоида, является стойкость к действию тепла и света. Механич. свойства целлона приближаются к свойствам целлулоида.

Целлон перерабатывают горячим прессованием, механич. резанием, штамповкой и склеиванием и применяют для получения светостойких прокладок, остекления приборов, изготовления изоляционных элементов слаботочных приборов.

Лит. см. при ст. Целлолоза.

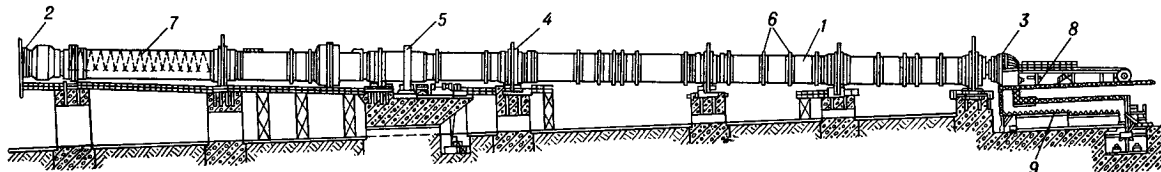
Л. С. Гальбрайт, Л. Н. Малинина, Г. О. Радченко.

ЦЕМЕНТЫ — большая группа неорганич. вяжущих порошкообразных материалов, образующих при смешивании с водой пластичную удобообработываемую массу, затвердевающую в прочное камневидное тело. В состав Ц. входят силикаты, алюминаты, ферриты и алюмоферриты кальция и др. соединения; кроме того, в состав большинства Ц. входят различные добавки. Основными видами Ц. являются: портландцементы, пуццолановые Ц., шлаковые Ц., глинозем-

ронополнительных), ускоряющих или замедляющих схватывание, ускоряющих твердение, поверхностно-активных, пено-газообразующих, повышающих кислотостойкость и жаростойкость и др. Для ускорения обжига Ц. применяют фториды щелочных и щелочноземельных металлов, соли кремнефтористоводородной к-ты, сернистый и хлористый кальций и др.; для снижения влажности шлама к сырьевой смеси добавляют разжижители в виде сульфитно-спиртовой барды, триполифосфата натрия и др.; для интенсификации помола вводят триэтанолламин, антрацит, мылонафт, лигнин и др.

Произ-во Ц. в основном состоит из след. операций: добычи сырья, приготовления сырьевой смеси (дробления исходных материалов, их помола и гомогенизации смеси), обжига сырьевой смеси; помола обожженного продукта (клинкера) в тонкий порошок.

Обжиг ведется при 1450° во вращающихся и шахтных печах, в к-рых сырьевая смесь превращается в клинкер. Наиболее часто применяют вращающиеся печи (см. рисунок), представляющие собой наклонный



Вращающаяся цементная печь: 1 — корпус печи; 2 — загрузочный конец печи; 3 — выгрузочный конец (головка) печи; 4 — бандаж; 5 — зубчатый венец; 6 — кольца жесткости; 7 — цепная завеса; 8 — форсунка для подачи топлива; 9 — холодильник.

стые Ц., расширяющиеся Ц., романцементы, Ц. с наполнителями. Основные виды Ц. имеют ряд разновидностей, напр. портландцемент делится на след. разновидности: обыкновенный, пластифицированный, гидрофобный, быстротвердеющий, тампонажный, с умеренной экзотермией, белый, сульфатостойкий, жаростойкий, дорожный и др. Наиболее распространенным является портландцемент, состоящий гл. обр. из высокоосновных силикатов кальция. На основе этого Ц., доменных гранулированных шлаков, активных минеральных (гидравлических) и др. добавок создан ряд Ц. (шлакопортландцемент, пуццолановый Ц. и др.).

Ц. при их затворении водой способны твердеть на воздухе, а также под водой (после предварительного затвердевания на воздухе), длительно наращая и сохраняя свою прочность в воде.

Ц. могут применяться без добавки заполнителей в виде цементного теста (смеси Ц. и воды), растворов смеси (смеси Ц., воды и мелкого заполнителя) и бетонной смеси (смеси Ц., воды, мелкого и крупного заполнителей). Затвердевшее цементное тесто наз. цементным камнем, затвердевшую растворную смесь — строительным раствором, а затвердевшую бетонную смесь — бетоном. В виде цементного теста Ц. употребляются редко, т. к. при их твердении наблюдаются значительные усадочные явления, вызывающие образование трещин. Кроме того, введение заполнителей снижает стоимость изделий из Ц. и в ряде случаев придает им нужные свойства (см. *Вяжущие материалы и Бетон*).

Сырьем для производства Ц. служат природные материалы (гипсовые, известковые, глинистые, мергелистые, магнезиальные, высокоглиноземистые, кремнеземистые породы) и промышленные отходы (металлургич. и топливные шлаки, золы, белитовый — нефелиновый шлам и др.). Регулирование свойств Ц. производится при помощи добавок: активных минеральных (гидравлических), наполнительных (мик-

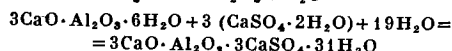
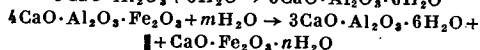
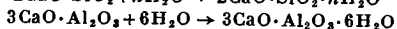
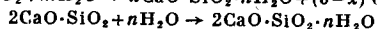
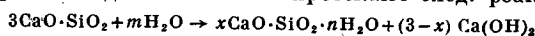
(под углом $3-4^{\circ}$ к горизонту) вращающийся стальной барабан, в загрузочную часть к-рого подается сырьевая смесь, а со стороны выгрузочной части (головки) печи через форсунку поступает топливо. Внутри барабан выложен огнеупорной футеровкой. Скорость вращения печи $0,5-1,3$ об/мин. Поступивший в печь материал движется по направлению к головке печи, по пути подвергается обжигу и поступает в холодильник. Материал при обжиге заполняет от 7 до 15% пространства барабана. Топливо сгорает в передней части барабана, являющейся топкой. Топочные газы движутся вдоль барабана навстречу обжигаемому материалу, проходят пылеулавливающие устройства и уходят в дымовую трубу. Длина вращающихся печей колеблется от 60 до 185 м, диаметр от 2,2 до 5 м. Производительность печей $10-75$ т/ч.

Сырьевая смесь, поступающая в печь, подвергается действию нагретых отходящих газов, высушивается (зона сушки) и нагревается до $500-600^{\circ}$ (зона подогрева). При этом выгорают органич. вещества и дегидратируются глинистые минералы. При дальнейшем повышении темп-ры происходит разложение CaCO_3 и возникают реакции между образующейся CaO и составными частями глины (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3). Процесс разложения CaCO_3 с достаточной скоростью протекает при $900-1200^{\circ}$ (зона кальцинирования). При $1200-1300^{\circ}$ ускоряются реакции в твердом состоянии между CaO и кислотными окислами, сопровождающиеся выделением тепла (экзотермич. зона). В обжигаемом материале появляются $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; CaO ; MgO и ряд примесей. При температуре ок. 1450° обжигаемый материал частично плавится, возникает жидкая фаза и материал спекается (зона спекания). Большая часть $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ переходит в $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. При дальнейшем продвижении материала в печи он охлаждается до $1000-1200^{\circ}$ (зона охлаждения) и поступает в холодильник.

После обжига охлажденный в холодильнике клинкер направляется в клинкерный склад, затем дробится и измельчается совместно с гипсом и другими добавками. Полученный Ц. транспортируется в цементные силоса — железобетонные башни цилиндрич. формы, откуда часть Ц. поступает в упаковочное отделение, где он расфасовывается в бумажные мешки, а другая часть отправляется навалом.

Химический состав портландцемента (без добавок), в %: 62—76 CaO; 20—24 SiO₂; 4—7 Al₂O₃; 2—5 Fe₂O₃; 1,5—4,0 MgO; SO₂ и др. Минералогич. состав портландцемента, в %: 40—60 3CaO·SiO₂; 15—35 2CaO·SiO₂; 4—14 3CaO·Al₂O₃; 10—18 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃.

Процесс твердения портландцемента в основном определяется гидратацией силикатов, алюминатов и алюмоферритов кальция. При затворении цементного порошка водой в основном протекают след. реакции:



Существуют две основные теории механизма гидратации портландцемента: 1) гидратация идет через р-р, из к-рого выпадают новообразования, менее растворимые, чем исходные вещества; 2) гидратация происходит в твердой фазе. Наряду с этим считают, что гидратация может идти и через раствор и топохимически — путем присоединения воды к твердому веществу и что в зависимости от состава и свойств вяжущего, а также условий его твердения тот или иной процесс может преобладать.

Ц. — основной строительный материал, применяемый в надземных, подземных и гидротехнич. сооружениях. Портландцементы различных составов применяются гл. обр. для монолитных и сборных бетонных и железобетонных конструкций, а также для строительных растворов. Марки портландцементов имеют предел прочности при сжатии через 28 суток 300—700 кг/см². Быстротвердеющий и тампонажный портландцементы отличаются повышенным содержанием 3CaO·SiO₂ (более 50%), портландцемент с умеренной экзотермией характерен пониженным содержанием этого силиката (менее 50%). В сульфатостойком портландцементе должно содержаться не более 5% CaO·Al₂O₃ и 50% 3CaO·SiO₂. Белый портландцемент отличается минимальным содержанием железистых и других окрашивающих соединений. В пуццолановом портландцементе содержится 20—40% активной минеральной добавки, а в шлакопортландцементе 30—70% доменного гранулированного шлака. В составе глиноземистого цемента преобладают низкоосновные алюминаты (CaO·Al₂O₃, 5CaO·3Al₂O₃ и CaO·2Al₂O₃); этот цемент отличается быстрым нарастанием прочности в начальный период твердения, повышенной экзотермией и жаростойкостью.

Мировое произ-во Ц. составляет ок. 400 млн. т/год. По объему выпуска Ц. СССР занимает первое место в мире. В 1964 в нашей стране было выпущено 64,9 млн. т, в 1965 72,4, в США 61,4, в ФРГ 33,9, Японии 32,8, Италии 22,9, Франции 21,4, Англии 16,7 млн. т. Производство Ц. сконцентрировано на мощных заводах; годовая производительность новых цементных заводов в СССР достигает 2 (и более) миллионов т/год.

Лит.: Бутт Ю. М. [и др.], Технология вяжущих веществ, М., 1965; Бутт Ю. М., Технология цемента и других вяжущих материалов, 4 изд., М., 1964; Лурье Ю. С., Портландцемент, 2 изд., Л.—М., 1963; Справочник по производству цемента, под ред. И. И. Холина, М., 1963. Ю. М. Бутт.

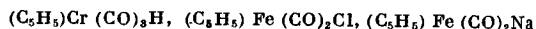
ЦЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ — соединения, содержащие одно или несколько циклопентадиенильных колец, связанных с атомом или ионом переходного металла (или с содержащей его группой) дelokализованной π-связью. Изучение Ц. с. началось в 1951, после открытия родоначалника этой группы соединений — ферроцена. В настоящее время получены Ц. с. почти всех переходных металлов. Наиболее хорошо изучены бис-циклопентадиенильные соединения общей ф-лы (C₅H₅)₂Me (металлоцены). Часто, кроме двух циклопентадиенильных колец, с металлом связаны и другие атомы или группы (X): Cl, Br, H, алкильные или арильные группы, CO.

Формула металлоцена

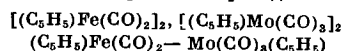
	Me и R
(C ₅ H ₅) ₂ Me	Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os
(C ₅ H ₅) ₂ MeX	Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Rh, Ir
(C ₅ H ₅) ₂ MeX ₂	Ti, V, Zr, Nb, Mo, Os
(C ₅ H ₅) ₂ MeX ₃	Nb, Mo, Ta, W
(C ₅ H ₅) ₂ ReH	
(C ₅ H ₅) ₂ MeH ₂	Mo, W
(C ₅ H ₅) ₂ TiH ₂	Cr, C ₅ H ₅ , Cl
(C ₅ H ₅) ₂ VR	C ₅ H ₅

Известны Ц. с., в к-рых атом переходного металла связан лишь с одним циклопентадиенильным кольцом и, кроме того, с другими атомами и группами:

- 1) циклопентадиенилкарбонилы и нитрозилов металлов, напр. (C₅H₅)Mn(CO)₅, (C₅H₅)V(CO)₆, (C₅H₅)Ni(CO);
- 2) галогениды, гидриды и соли циклопентадиенилкарбониллов и нитрозилов металлов:



- 3) димерные циклопентадиенилкарбонилы и соединения, содержащие атомы двух разных переходных металлов:



- 4) галогениды циклопентадиенилметаллов, не содержащие групп CO и NO: C₅H₅TiCl₃, C₅H₅VOCl₃;
- 5) смешанные соединения, в к-рых Me, помимо π-циклопентадиенильного кольца, связан с диеновой системой, напр. с циклопентадиеном: C₅H₅CoC₅H₅.

Для большинства металлоценов характерна способность к существованию в нескольких валентных состояниях. Соединения элементов первого ряда переходных металлов известны как в виде нейтральных соединений (C₅H₅)₂Me, так и в виде катионов [(C₅H₅)₂Me]⁺, для к-рых предложено окончание «циний», напр. ферриций [(C₅H₅)₂Fe]⁺, кобальтиций [(C₅H₅)₂Co]⁺. Во втором и третьем рядах переходных металлов нейтральные соединения получены только для рутения и осмия. Катионы Ц. с. дают с большими анионами типа [B(C₆H₅)₄]⁻, Br₃⁻ и др. нерастворимые в воде соли.

Нейтральные металлоцены представляют собой окрашенные кристаллич. в-ва, они растворимы в органич. растворителях и легко возгоняются. Эти Ц. с., за исключением устойчивого ферроцена, окисляются на воздухе как в твердом состоянии, так и в растворах; обладают значительной термостойкостью, что свидетельствует о прочности химич. связи, и не подвергаются гидролизу. Их общим свойством является образование ферроцена при реакции с FeCl₂.

В кристаллах все металлоцены обладают т. н. «сэндвич-структурой», подобной структуре ферроцена. Атом переходного металла заключен между двумя циклопентадиенильными кольцами, расположенными в параллельных плоскостях. При этом возможна призматич. и антипризматич. конфигурация (рис. 1). Считают, что в растворе или в парах кольца свободно вращаются вокруг оси симметрии молекулы, проходящей через центры колец. Атом переходного металла находится на равных

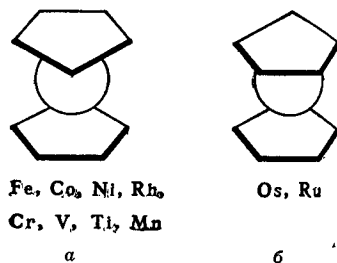


Рис. 1 а — антипризматическая; б — призматическая конфигурации металлоценов.

расстояниях от всех 10 атомов углерода обоих колец. Спектроскопич. данные показывают, что все атомы водорода в кольцах равноценны. Расстояния между атомами С в циклопентадиенильных кольцах одинаковы и составляют 1,38—1,43 Å, что близко к расстояниям С—С в бензоле (1,40 Å).

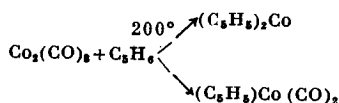
Связь металл—кольцо возникает за счет взаимодействия *s*-, *p*- и *d*-орбит центрального атома металла со всей системой π -электронов циклопентадиенильных колец.

Исключение составляет бисциклопентадиенилмарганец $(C_5H_5)_2Mn$, связь в котором обусловлена в основном электростатич. взаимодействием катиона Mn^{2+} с анионами $C_5H_5^-$, как и в ионно построенных циклопентадиенидах щелочных металлов $(C_5H_5^- Na^+)$, $(C_5H_5^- K^+)$.

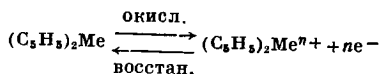
Во всех типичных случаях химич. связи в Ц. с. являются многоцентровыми и делокализованными, и поэтому электронное строение их лучше всего может быть описано при помощи метода молекулярных орбит (см. *Квантовая химия*), согласно к-рому образование химич. связи рассматривается как результат пребывания электронов в поле всех ядер и всех остальных электронов молекулы. Моноциклопентадиенильные Ц. с. по характеру связи металл—кольцо сходны с металлоценами.

Способы получения Ц. с.: наиболее общим способом получения Ц. с. является действие циклопентадиенидов щелочных металлов или реактива Гриньяра C_5H_5MgBr на безводные галогениды, тиоцианаты и ацетилацетонаты переходных металлов в среде эфирных растворителей: $C_5H_5Na + MeX_n \rightarrow (C_5H_5)_2Me + NaX$, а также реакция циклопентадиена с безводными галогенидами металлов в среде дигидрамина, пиридина, или пиперидина: $2C_5H_6 + MeX_n + 2\text{амин} \rightarrow (C_5H_5)_2Me + 2\text{амин} \cdot HCl$; $Me = Fe, Co, Ni, Ti, Zr$.

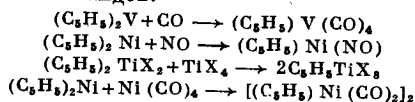
Взаимодействием карбонил металлов и циклопентадиена (в зависимости от условий) могут быть получены бис- и моноциклопентадиенильные соединения:



Химич. свойства Ц. с. Для большинства нейтральных металлоценов характерно окисление атома металла:



Легкость окисления, как правило, падает с увеличением атомного веса в данной группе периодич. системы: при действии на металлоцены CO, NO, C_2H_2 обычно происходит отщепление одного из колец. К этому типу относятся и реакции обменного перераспределения лигандов:



Разрушение всей сэндвич-структуры происходит при нагревании до $t \geq 300^\circ$: $(C_5H_5)_2Me \rightarrow Me$ и продукты пиролиза, а также при действии сильных окислителей (HNO_3 , галогены).

Для Ц. с., имеющих, кроме циклопентадиенильных колец, еще к.-л. группы, соединенные с атомом переходного металла (галогены, CO и NO), возможны реакции замещения этих групп, не затрагивающие колец и связей металл—кольцо: $(C_5H_5)_2TiX_2 + 2RLi \rightarrow (C_5H_5)_2TiR_2 + 2LiX$ (X —галоген, R —алкильная или арильная группы). К этому типу относятся и многочисленные реакции образования солей катионов метал-

лоценов и замены аниона в них. Эти реакции особенно характерны для моноциклопентадиенилкарбонил и нитрозидов металлов. У ферроцена и нек-рых других Ц. с. [рутеноцена $(C_5H_5)_2Ru$ и осмоцена $(C_5H_5)_2Os$] атомы водорода циклопентадиенильных колец могут вступать в реакции замещения, свойственные небензольным ароматич. системам. Реакции этого типа известны также для циклопентадиенилмарганецтрикарбонила (алкилирование, ацилирование, сульфирование, и др.) и его рениевого аналога $(C_5H_5)_2Re(CO)_3$, а также для $(C_5H_5)_2V(CO)_4$ и $(C_5H_5)_2Cr(CO)_2NO$.

Для большинства Ц. с. характерно отсутствие обычных реакций присоединения по двойным связям, типичных для олефинов. Однако для кобальтцена и никелецена, а также их аналогов (Rh, Ir) известны реакции присоединения по одному из циклопентадиенильных колец с образованием смешанных олефин-циклопентадиенильных соединений (рис. 2):

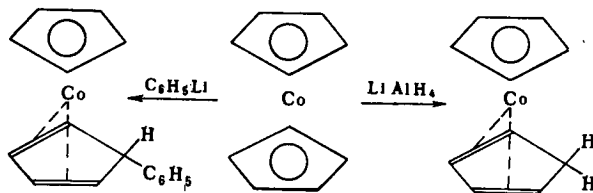


Рис. 2.

Эти металлоцены образуют также аддукты с маленным ангидридом.

Изучение строения и реакционной способности Ц. с., помимо выдающегося теоретич. интереса, имеет значение для развития синтеза практически важных элементоорганич. полимеров, антидетонаторов, лекарственных веществ и красителей. Образование комплексов переходных металлов с порфириновыми системами играет важную роль в биохимич. процессах.

Лит.: Уилкинсон Дж., Коттон Ф., Усп. химии, 1962, 31, вып. 7; King R. B. Transition-metal compounds, N. Y.—L., 1965 (Organometallic syntheses, v.1); Беннет М. А., Усп. химии, 1966, 35, вып. 2; Advances in organometallic chemistry, ed. F. G. A. Stone, P. West, v. 1—2, N. Y.—L., 1964; см. также лит. при ст. Ферроцен. А. Г. Гинзбург.

ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕ

— один из методов разделения неоднородных систем (жидкость — твердые частицы, жидкость — жидкость) в поле центробежных сил (в т. наз. центрифугальном поле). Ц. производят в особых аппаратах, наз. центрифугами. Основной частью центрифуги является ротор, вращающийся с большой скоростью, благодаря чему создается центрифугальное поле до 20 000 *g* в промышленных центрифугах и до 350 000 *g* в лабораторных (*g* — ускорение силы тяжести в гравитационном поле). Это позволяет обрабатывать такие системы, к-рые не поддаются быстрому разделению другими методами, напр. отстаиванием или фильтрацией.

Разделение неоднородных систем в центрифугах можно производить либо по принципу отстаивания, либо по принципу фильтрации. В зависимости от этого центрифуги бывают со сплошным ротором либо с перфорированным, покрытым фильтрующим материалом. Ц. отстаиванием производят с целью осветления жидкости, содержащей взвешенные твердые частицы, или же с целью осаждения твердой фазы. Центрифугальное разделение в этих случаях возможно при условии, что разделяемые фазы различаются плотностью. Центробежное фильтрование дает возможность выделять твердую фазу из суспензий и шламов с относительно малым содержанием жидкой фазы. Особое место занимает Ц. эмульсий, напр. сепарирование молока.

Центрифугальное осветление является простейшим примером Ц. Его можно рассмат-

ривать как свободное осаждение частиц твердой фазы в жидкости под действием центробежных сил, возникающих при вращении ротора.

Скорость свободного осаждения в поле центробежных сил определяется по ур-нию:

$$v = C_n^{0,333} \frac{d^m Q_f^{(m-2)/3} \Delta^{(m+1)/3} j^{(m+1)/3}}{\mu^{(2m-1)/3}}$$

где d — диаметр частицы; Q_f и μ — плотность и вязкость жидкой фазы; Δ — разность плотностей твердой и жидкой фаз; j — ускорение поля центробежных сил, равное $\omega^2 r$; ω — угловая скорость вращения ротора; r — расстояние от оси вращения ротора до частицы; C_n и m — постоянные, зависящие от характера осаждения частиц характеризуемого значением числа Рейнольдса Re .

При ламинарном режиме осаждения: $C = 1,71 \cdot 10^{-4}$; $m = 2$; $Re < 1,6$; при переходном: $C = 2,49 \cdot 10^{-4}$; $m = 1,2$; $1,6 < Re < 420$; при турбулентном: $C = 5,36$; $m = 0,5$; $Re > 420$.

Наиболее распространен случай, когда $Re < 1,6$, тогда

$$v = \frac{d^2 \Delta j}{18 \mu} = \frac{d^2 \Delta F r g}{18 \mu}$$

где $F r$ — фактор разделения, равный $\omega^2 r/g$.

На рис. 1 приведена схема ротора осветляющей центрифуги. Суспензия вводится в центр днища вращающегося ротора; осветленная жидкость (фугат) отводится в верхней части ротора, а твердые частицы осаждаются на внутренних стенках ротора, образуя осадок.

Производительность осветляющих центрифуг можно определить по ур-нию:

$$V = \frac{dQ}{d\tau} = \varphi a \Sigma$$

где Q — количество разделяемой суспензии за время τ ; Σ — индекс производительности центрифуги, равный $F F r^x$, где F — рабочая поверхность осаждения ротора; a — характеристика разделяемости суспензии, зависящая от степени дисперсности дисперсной фазы, вязкости и плотности дисперсионной среды; φ — безразмерный коэф. эффективности работы центрифуги, равный 0,2–0,7; $x = 1,0$; 0,75; 0,50 — соответственно при ламинарном, переходном и турбулентном режимах осаждения.

Производительность центрифуги можно увеличить путем увеличения поверхности осаждения, что достигается удлинением ротора, его делением на кольцевые камеры или введением в ротор пакета конич. тарелок (рис. 2). Увеличение индекса производительности центрифуги Σ за счет повышения фактора разделения эффективно лишь для ламинарной области осаждения (Ц. высокодисперсных систем).

Осадительное центрифугирование — разделение низкодисперсных суспензий со значительным содержанием твердой фазы. Оно складывается из осаждения твердой фазы, уплотнения осадка и удаления жидкости, удерживаемой молекулярными силами. При большой концентрации твердой фазы и достаточной однородности суспензии возможно осаждение твердой фазы с образованием поверхности раздела. При низких концентрациях твердой фазы осаждение происходит без образования поверхности раздела. На рис. 3 показана схема осадительного Ц. с одновременным подводом суспензии, уплотнением и выгрузкой осадка с помощью шнека.

Центробежная фильтрация состоит из собственно фильтрации в поле центробежных сил с образованием осадка, отжима из него жидкости и ее удаления. Центробежная фильтрация особенно выгодна, когда хотят получить осадок с малым содержанием влаги при любом соотношении плотностей твердой и жидкой фаз. При центробежной фильтрации влажность осадка бывает на 40–60% меньше, чем при обычной фильтрации, и на 30–40% меньше, чем после осадительного Ц.

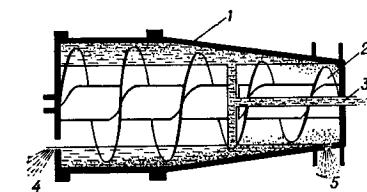


Рис. 3. Схема непрерывно действующей осадительной центрифуги: 1 — ротор; 2 — выгружающий шнек; 3 — подвод суспензии; 4 — отвод фугата; 5 — выгрузка осадка.

При центробежной фильтрации разб. суспензий весь полезный объем ротора первоначально заполняется суспензией, а затем по мере отделения фугата в ротор непрерывно подаются новые порции. После заполнения осадком значительной части рабочего пространства ротора подачу суспензии прекращают, отжимают жидкую фазу и выгружают осадок.

В промышленной практике распространено Ц. конц. суспензий (сахарный утфель, сульфат аммония), когда операция образования осадка кратковременна по сравнению с другими фазами. Этот случай носит название центробежного отжима; осадок уплотняется, а фугат проходит через фильтрующую стенку ротора и затем отводится из центрифуги. Центробежную фильтрацию можно проводить и как непрерывную операцию с подводом к одному краю фильтрующего ротора суспензии, к-рая движется вдоль его образующей: освобождаясь от жидкой фазы, твердый осадок выгружается с другого края ротора. Скорость отделения фугата от осадка при Ц. убывает с течением времени.

Своеобразным процессом Ц. является сепарация эмульсий — разделение жидкостей, обладающих различной плотностью. На рис. 4 показана схема барабана тарельчатого сепаратора; более тяжелая жидкость отбрасывается к периферии, оттуда отводится, а легкая жидкость имеет выход ближе к центру Ц., предназначенные для разделения суспензий, более быстроходны, чем Ц., используемые для осветления или осаждения. Они создают очень высокое центрифугальное поле. На рис. 5 приведена схема трубчатой сверхцентрифуги, предназначенной для разделения эмульсий. Такого типа суперцентрифуги могут развивать от 10 000 до 50 000 об/мин и создавать поле центробежных сил до 65 000 g .

Типы применяемых центрифуг многочисленны; их подразделяют прежде всего по величине фактора разделения на обычные ($F r < 3500$) и сверхцентрифуги ($F r > 3500$). Первые используют преим. для разделения низкодисперсных (крупность более 10–50 μ) суспензий различной концентрации, а так-

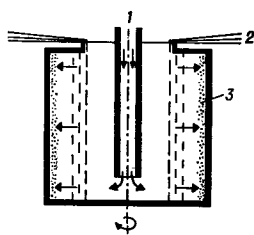


Рис. 1. Схема ротора осветляющей центрифуги: 1 — подвод суспензии; 2 — отвод фугата; 3 — осадок.

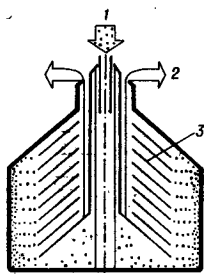


Рис. 2. Схема ротора центрифуги с пакетом конических тарелок: 1 — подвод суспензии; 2 — отвод фугата; 3 — конические тарелки.

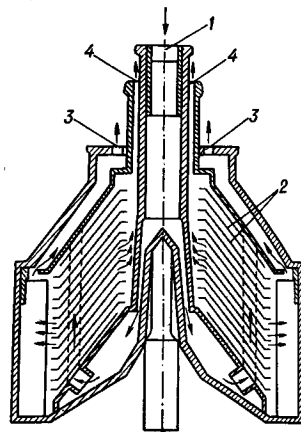


Рис. 4. Схема барабана тарельчатого сепаратора: 1 — подвод эмульсии; 2 — тарелки; 3 — отвод тяжелой жидкости; 4 — отвод легкой жидкости.

же волокнистых материалов. Суперцентрифуги в основном применяют для разделения эмульсий и высокодисперсных суспензий (крупность разделения менее 10 мк).

Конструкция центрифуг во многом зависит от способа выгрузки твердой фазы из ротора. Наиболее

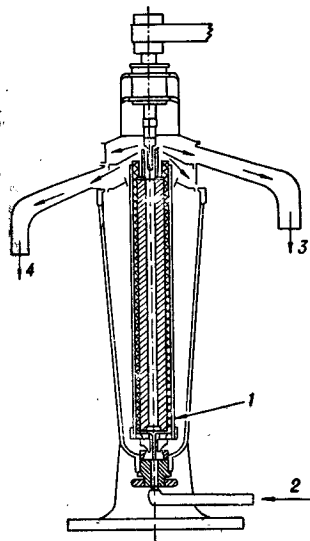


Рис. 5. Схема трубчатой сверхцентрифуги: 1 — ротор; 2 — подвод эмульсии; 3 — отвод легкой жидкости; 4 — отвод тяжелой жидкости.

окислого магния, антрацена и др.

Универсальными являются автоматич. центрифуги с ножевым съемом осадка. Для разделения высокодисперсных суспензий и эмульсий (крупность разделения менее 10 мк) применяются сверхцентрифуги (см. выше) как в открытом, так и в закрытом исполнении. В химич. пром-сти распространены трубчатые ультрацентрифуги.

В лабораторной практике для разделения и исследования высокодисперсных систем и высокомолекулярных соединений получают распространение ультрацентрифуги с фактором разделения до $1,2 \cdot 10^6$. Они применяются для исследования белков, вирусов, пигментов и др. Основной деталью ультрацентрифуг является ротор, выполненный из высокопрочного материала (сплавы титана, алюминия и др.). Ротор вращается в вакуумной камере (величина вакуума не менее 10^{-3} мм рт. ст.). Скорость вращения ротора, а также темп-рный режим контролируются электронными устройствами.

Лит.: Соколов В. И., Современные промышленные центрифуги, М., 1961.

ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ — химические и ядерные реакции, в к-рых появление активной частицы (свободного радикала — в химических, нейтрона — в ядерных процессах) вызывает большое число (цепь) превращений неактивных молекул или ядер вследствие регенерации активной частицы в каждом элементарном акте реакции (в каждом звене цепи). Свободные радикалы или атомы, в отличие от молекул, обладают свободными ненасыщенными валентностями, что приводит к легкому их взаимодействию с исходными молекулами. При элементарном акте взаимодействия свободного радикала с молекулой происходит разрыв одной из валентных связей последней и, т. обр., в результате реакции образуется всегда новый свободный радикал. Этот радикал, в свою очередь, легко реагирует

с другой исходной молекулой, вновь образуя при этом свободный радикал. В результате путем повторения этих циклов распространяется реакционная цепь. Если система неспособна к подобной регенерации, то Ц. р. не сможет развиваться. В ядерных Ц. р. активными частицами являются нейтроны, т. к. они, не обладая зарядом, могут беспрепятственно сталкиваться с ядрами атома и, проникая в них, вызывать ядерную реакцию (подробно см. *Ядерные цепные реакции*).

М. Боденштейн впервые в 1913 обнаружил, что в ряде фотохимических реакций один поглощенный квант света вызывает реакции многих молекул. В частности, в реакции образования хлористого водорода из водорода и хлора в среднем на каждый поглощенный квант образуется до 100 000 молекул HCl. До этого считали, что один поглощенный квант может вызвать превращение одной или двух молекул. Боденштейн назвал реакции с большим квантовым выходом цепными. Этим было положено начало изучению неразветвленных Ц. р. Вскоре В. Нернст высказал предположение, оказавшееся в дальнейшем правильным и плодотворным, что цепи реакций водорода с хлором развиваются с помощью свободных атомов хлора и водорода путем чередования реакций: $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$ и $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$. В 1924 И. Христиансен впервые указал, а Х. Бекстрем в 1927 доказал экспериментально, что давно известное в химии явление торможения нек-рых реакций небольшими количествами примесей связано с цепным характером этих реакций.

В 1926—28 Ю. Б. Харитон, Н. Н. Семенов, Ю. Н. Рябинин, А. В. Загулин, изучая окисление паров фосфора, серы, окиси углерода и водорода при низких давлениях, установили, что ниже определенного давления реакции эти практически не идут, а выше идут с большой скоростью, сопровождаемая свечением. Были открыты и изучены другие критич. явления (критич. размеры сосуда, критич. темп-ра, критич. количество специфич. активных примесей и разбавление инертным газом). Эти явления противоречили существовавшим тогда теоретич. представлениям; в 1927—29 Семенов разработал теорию этих явлений, показав, что они доказывают существование нового класса реакций — разветвленных Ц. р. Большое значение в теории критич. явлений имели результаты работы А. Н. Трифонова (1928), доказавшего экспериментально способность цепей обрываться на стенках сосуда.

Большое значение в развитии представлений о механизме Ц. р. сыграли работы С. Н. Хиншелвуда. В 1927—31 С. Н. Хиншелвуд, Х. Томпсон, Р. Далтон, А. А. Ковальский и А. В. Загулин изучили закономерности необъяснимого ранее явления верхнего предела давления в реакциях окисления паров фосфора и фосфина и открыли верхний предел в реакциях окисления водорода и окиси углерода. Одновременно эти ученые дали теорию указанных явлений, опираясь на представления о разветвлении цепей и обрыве цепей в объеме при тройных соударениях и на активных примесях. В 1931—32 Семенов развил теорию Ц. р. с выходящими разветвлениями. Несколько позднее Р. Норриш, Спенс, А. А. Ковальский, П. Я. Садовников, Н. М. Чирков, М. Б. Нейман, П. С. Шантаров экспериментально показали применимость этой теории к реакциям окисления углеводородов и арсина.

В 1932 Ф. Габер и Р. Вильштеттер распространили представление о неразветвленных Ц. р. в применении к ряду реакций органич. химии, протекающих в жидкой фазе под действием ионов переменной валентности. В 1934 Семенов в монографии «Цепные реакции» развил цепную теорию химич. процессов и показал, что значительное число реакций протекает по цепному механизму. М. В. Поляковым, Христиансеном, а в дальнейшем Ковальским с сотрудниками было обнаружено, что зарождение Ц. р. может происходить на стенках реакционного сосуда. В 1934 Ф. Райс и А. В. Фрост нашли, что крекинг протекает цепным путем. В 1939 В. Н. Кондратьев с сотрудниками, а позднее Н. М. Эмануэл показали, что в ходе реакции с разветвленными цепями обнаруживается большое число свободных радикалов или атомов в концентрациях, далеко превосходящих равновесные концентрации их при темп-ре опыта. С. С. Медведев подтвердил цепной характер реакций полимеризации, обнаружив в ходе этих реакций свободные радикалы. В последнее 20-летие иностранные и советские ученые подробно изучали механизмы разнообразных Ц. р.; было доказано, что все они протекают при участии свободных радикалов или атомов.

В 1939 О. Ганом, Ф. Штраасманом, Л. Мейтнер было открыто явление деления урана под действием медленных нейтронов. Я. И. Френкелем, а затем более полно Н. Бором было дано теоретич. истолкование процессов деления. Ф. Жолио-Кюри показал, что в акте деления получается от 2 до 3 нейтронов. Было установлено, что деление урана — разветвленная Ц. р. с характерными для таких реакций критич. явлениями. Первые расчеты Ц. р. в массе природного урана были опубликованы в 1939—40 Я. Б. Зельдовичем и Ю. Б. Харитоновым.

Существуют два типа Ц. р. — реакции с неразветвленными цепями и реакции с разветвленными цепями.

Реакции с неразветвленными цепями. Реакции с неразветвленными цепями. Примерами неразветвлен-

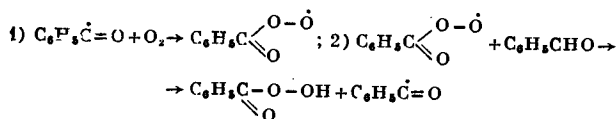
ных Ц. р. могут служить реакции хлорирования, окисления, разложения органич. соединений, полимеризации.

а) Образование хлористого водорода из хлора и водорода: 1) $\dot{\text{Cl}} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \dot{\text{H}}$; 2) $\dot{\text{H}} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \dot{\text{Cl}}$ и т. д. Атом хлора и атом водорода обладают свободной валентностью и поэтому являются активными частицами, при помощи к-рых развивается цепь.

б) Хлорирование метана: 1) $\dot{\text{Cl}} + \text{CH}_4 \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{HCl}$; 2) $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \dot{\text{Cl}}$ и т. д. Цепь развивается с помощью атома $\dot{\text{Cl}}$ и метильного радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_3$. По такому же типу происходит хлорирование других парафиновых углеводородов.

в) Хлорирование этилена: 1) $\dot{\text{Cl}} + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$; 2) $\text{C}\text{H}_2\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CCl}-\text{CH}_2\text{Cl} + \dot{\text{Cl}}$ и т. д. В этом случае атом $\dot{\text{Cl}}$ присоединяется по месту двойной связи к молекуле этилена, образуя радикал $\text{C}\text{H}_2\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$, к-рый, реагируя с молекулой хлора, регенерирует атом хлора и образует молекулу дихлорэтана. По аналогичному механизму распространяются цепи хлорирования и других олефиновых углеводородов.

г) Окисление бензальдегида ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$):



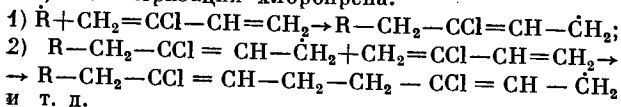
и т. д. Активными частицами в этой реакции являются радикал $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}=\text{O}$, образующийся путем отрыва атома H из группы CHO альдегида, и перекисный

радикал $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \text{O}-\dot{\text{O}} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$. Первичный продукт окисле-

ния, перекись бензоила, далее превращается в бензойную кислоту.

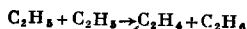
д) Распад уксусного альдегида (CH_3CHO): 1) $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{CCO}$; 2) $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O} \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{CO}$ и т. д. Продуктами реакции распада являются метан и CO.

е) Полимеризация хлоропрена:



Реакции зарождения цепей. Образование активных частиц, необходимых для зарождения цепи, происходит при разрыве одной из связей в молекуле и всегда связано с затратой энергии.

В 1954 Н. Н. Семенов высказал предположение, что при бимолекулярном взаимодействии валентно-насыщенных молекул возможно образование радикалов. Такая реакция является обратной реакции диспропорционирования радикалов. Напр.,



С помощью метода ЭПР было доказано образование радикалов при реакциях валентно-насыщенных молекул на примере фторирования H_2 , этилена и его производных и при взаимодействии хлористого лития с трифенилхлорметаном. Свободные радикалы можно получать за счет внешних источников энергии, напр. в результате поглощения молекулой кванта света (фотохимич. реакция), а также в электроразряде за счет энергии ударов электронов или при действии α -, β - и γ -излучения. Наиболее важным в практич. отношении является получение свободных радикалов за счет внутренней тепловой энергии системы. Т. к.

для большинства молекул энергия связи велика и, следовательно, велика и энергия диссоциации ее на радикалы, то Ц. р. возбуждаются лишь при более или менее высоких темп-рах. Для проведения Ц. р. при сравнительно низких темп-рах применяя различные примеси (инициаторы), легко образующие под действием теплового движения свободные радикалы, к-рые могут начать цепь реакций окисления, полимеризации и др.

Примерами примесей могут служить: 1) Молекулы с относительно малой энергией разрыва связей, скорость диссоциации к-рых достаточно велика уже при сравнительно низких темп-рах, напр. гексафенилэтан, легко распадающийся на 2 радикала трифенилметила (энергия диссоциации 11 ккал), нек-рые азо- и диазо-соединения, перекиси, напр. перекись бензоила, ди-третичная бутилперекись, гидроперекись изопропилбензола и др. (энергия диссоциации этих перекисей лишь немного превосходит 30 ккал/моль). При распаде перекисей образуются весьма активные радикалы, способные инициировать разнообразные Ц. р. — окисление, полимеризацию, гидробромирование олефинов и т. п. Перекиси применяются в промышленности как инициаторы процессов полимеризации. 2) Окислительно-восстановительные системы в растворах, генерирующие свободные радикалы за счет реакций ионов. Примером служит система из соли 2-валентного железа и водного р-ра перекиси водорода, в к-рой радикалы (свободные гидроксилы) генерируются за счет реакции: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \dot{\text{O}}\text{H}$. Подобные системы инициируют разнообразные Ц. р. в растворах и эмульсиях и применяются в промышленном методе эмульсионной полимеризации.

В тех случаях, когда реакция проводится в отсутствии указанных выше примесей, стенки реакционного сосуда могут облегчать получение свободных радикалов. Энергия, выделяющаяся при адсорбции одного из радикалов, уменьшает энергию диссоциации и облегчает вылет другого радикала в объем. Следует отметить, что стенка может играть двойную роль, либо создавая, либо уничтожая цепи.

Реакции обрыва цепей и длина цепи. Реакции развития цепи прекращаются, и цепь обрывается в результате уничтожения свободных радикалов за счет их рекомбинации в молекулу. Длина цепи, т. е. число циклов, а значит, и число прореагировавших за время развития цепи первичных молекул, приблизительно определяется отношением скорости реакции развития цепи к скорости реакции обрыва. Различные радикалы и атомы обладают различной активностью, и поэтому вещества имеют разную скорость развития цепи и, следовательно, различную длину цепи. В тех случаях, когда радикалы весьма активны и быстро реагируют с молекулами, длина цепи даже при комнатной темп-ре может быть очень большой. (При окислении бензальдегида в р-ре длина цепи достигает десятков тысяч, при соединении хлора с водородом — сотен тысяч, при хлорировании этилена и в нек-рых реакциях полимеризации — многих миллионов). В других случаях, когда ведущие цепь радикалы мало активны, их взаимодействие с исходными молекулами протекает столь же медленно, как и реакции рекомбинации (концентрации свободных радикалов обычно очень малы в сравнении с концентрациями исходных веществ, а значит, мала и скорость их рекомбинации, определяющаяся квадратом концентрации радикалов — числом встреч радикалов друг с другом). В таких случаях цепь при комнатной темп-ре будет очень короткой и может даже совсем отсутствовать, если рекомбинация радикалов происходит с большей скоростью, чем реакции развития цепи. При повышении темп-ры скорость реак-

ции свободного радикала с молекулой возрастает и, следовательно, возрастает длина цепи. Длина цепи обычно определяется из фотохимич. опытов. При поглощении кванта света многие молекулы распадаются на 2 радикала. Определяя число прореагировавших молекул и зная число поглощенных квантов света, можно рассчитать, сколько молекул конечного продукта образуется на один созданный светом свободный радикал, т. е. длину цепи (см. *Фотохимия*). Известны и другие способы определения длины цепи.

Различная активность свободных радикалов объясняет явление торможения Ц. р. часто очень небольшими количествами специфич. активных примесей (замедлителей). Если ведущий цепь атом или радикал реагирует с молекулой такой примеси, то образуется неактивный радикал, не способный к продолжению цепи и уничтожающийся при рекомбинации. Так, при фотохимич. реакции образования HCl из Cl_2 и H_2 примесь долей процента кислорода уменьшает длину цепи, а следовательно, и скорость реакции в сотни раз. Это происходит потому, что атом H легко реагирует с кислородом, образуя малоактивный радикал HO_2 , не способный вступить в реакцию $\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \dot{\text{H}}$, приводящую к регенерации атома H , а способный при комнатной температуре лишь рекомбинировать с образованием перекиси водорода и кислорода: $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$. Еще сильнее тормозит реакцию образования HCl примесь хлористого азота NCl_3 . Атом $\dot{\text{Cl}}$, реагируя с молекулой NCl_3 , образует весьма неактивный радикал $\dot{\text{NCl}}_2$, вступающий только в реакцию рекомбинации $2\dot{\text{NCl}}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{Cl}_2$. Ничтожно малые количества NCl_3 практически нацело затормаживают фотохимич. реакцию образования HCl до тех пор, пока под действием света весь NCl_3 не разложится.

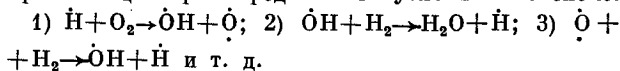
Явление торможения свойственно всем Ц. р. Для разных типов реакций замедлителями могут быть различные вещества. Замедлители имеют большое практич. значение в реакциях окисления и полимеризации. Так, напр., хранение крекинг-бензинов, масел невозможно без добавления замедлителей, т. к. в отсутствии последних эти вещества легко окисляются и, следовательно, портятся. Некоторые промышленные (технические) вещества (напр., акролеин) так быстро окисляются, что производство их невозможно вести в отсутствии замедлителя. Как сказано выше, стенки реакционного сосуда или вообще поверхность разнообразных твердых тел, помещенных в реакционный сосуд, могут оказывать замедляющее действие на многие Ц. р. Свободные радикалы легко адсорбируются стенкой сосуда и остаются связанными с ней до тех пор, пока другие радикалы, идущие из объема, не ударятся о данное место стенки. При этом соударении в результате рекомбинации образуется молекула, к-рая вследствие малой теплоты адсорбции вылетит в объем и очистит таким образом стенку. Вероятность захвата радикала стенкой зависит от химич. природы стенок сосуда. Таковы в общих чертах свойства неразветвленных химич. Ц. р.

В ядерной физике Ц. р. деления, идущие с помощью нейтронов, являются разветвленными реакциями, поскольку каждый происходящий под действием одного нейтрона акт деления связан с выбрасыванием двух-трех новых нейтронов. Возникает вопрос: возможны ли ядерные реакции с участием и нейтронов и заряженных частиц (протон, дейтрон и т. д.)? Нейтрон, как известно, при взаимодействии с разными ядрами легко производит ядерную реакцию с вылетом какой-либо заряженной частицы. Известно, что эти частицы, если они обладают достаточной энергией,

также производят ядерную реакцию, часто сопровождающуюся выбросом нейтрона. Казалось бы, что условия для развития длинных цепей существуют. Однако это не так. Всякая заряженная частица при прохождении ее через вещество взаимодействует с электронами атомов и быстро теряет энергию (цепь тотчас обрывается). Т. к. радиус ядра в сотни тысяч раз меньше радиуса атома, то лишь ничтожная часть быстрых заряженных частиц успеет прореагировать с ядрами раньше, чем эти частицы потеряют необходимую энергию. Отсюда следует, что вероятность продолжения цепи быстрыми заряженными частицами (при обычных темп-рах, когда существуют электронные оболочки атомов) ничтожно мала и что они не могут служить активными частицами в развитии Ц. р. Поэтому в ядерной физике неразветвленные Ц. р. неизвестны.

Конкуренция цепных и молекулярных реакций. В одних и тех же системах химич. превращения могут идти как цепным путем, так и путем непосредственной реакции между исходными молекулами (разрыв связей и образование новых связей): напр., $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$; $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClCH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$; $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ и др. Осуществление непосредственной молекулярной реакции требует большой затраты энергии (энергия активации E) на такие колебания составных частей молекулы, к-рые могли бы достаточно расшатать связи для их разрыва. В тепловых реакциях в системах, не имеющих примесей, облегчающих зарождение первичных радикалов, Ц. р. затруднены, т. к., несмотря на легкость развития цепи, зарождение первичных свободных радикалов требует затраты энергии на диссоциацию исходных частиц. В этих случаях идет конкуренция между цепным и молекулярным превращениями. И тот и другой путь реализуются одновременно, но с разными скоростями. В одних системах, в частности в рассмотренных выше, преобладают Ц. р., в других — молекулярные реакции. Бывают случаи, когда и тот и другой тип реакции идут примерно с одинаковыми скоростями.

Реакции с разветвленными цепями. Совершенно особыми свойствами обладают реакции с разветвленными цепями. В этих процессах в отдельных реакциях одного свободного радикала возникают более чем один (часто три) новых свободных радикала. Один из них как бы продолжает цепь, а два других начинают две новые цепи, образуя разветвление. Примером разветвленной Ц. р. является окисление водорода, протекающее при определенных условиях по схеме:



Наряду с образующимися в реакциях 1 и 2 радикалами $\dot{\text{O}}\text{H}$ и $\dot{\text{H}}$, обеспечивающими развитие неразветвленной цепи, в реакции (1) образуется атом кислорода, обладающий двумя свободными валентностями. Этот последний легко входит в реакцию 3 с образованием двух добавочных радикалов $\dot{\text{O}}\text{H}$ и $\dot{\text{H}}$, начинающих новые цепи (разветвление).

Если обрыв цепей отсутствует или достаточно мал, то одна или несколько первично созданных частиц в результате лавинообразно нарастающего с течением времени разветвленного процесса вызывает реакцию достаточно большой массы исходного вещества, приводя к процессу типа взрыва. Реально всегда существует обрыв цепей. В химич. реакциях, как мы видели, обрыв связан: 1) с реакцией рекомбинации свободных радикалов; 2) с захватом свободных радикалов стенкой реакционного сосуда; 3) с реакцией радикалов со специфич. активными примесями; 4) с обрывом цепи в объеме, вследствие образования мало-

активного радикала или молекулы, происходящим при достаточно больших давлениях, обычно при тройных соударениях. Напр., в реакции окисления водорода $\dot{H} + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ образующийся малоактивный радикал HO_2 исчезает в результате рекомбинации или на стенке. В ядерных реакциях обрыв цепи происходит в результате: 1) вылета нейтрона из массы делящегося материала; 2) захвата нейтрона специфическими неделяющимися примесями (например, ядрами кадмия).

Предельные явления. Наличие обрыва и разветвления цепей приводит к существованию т. н. предельных значений различных параметров, разграничивающих область, в к-рой реакция практически не идет, от области, где она идет с очень большой скоростью. Такими параметрами могут быть давление или плотность реагирующей системы, темп-ра, геометрия, размеры реагирующей массы, разбавление реагирующей смеси инертным разбавителем, количество активной примеси, обрывающей цепи, и т. д. Естественно, что наличие обрыва цепей приводит к тому, что указанный лавинообразный процесс нарастания скорости реализуется лишь, если скорость процесса разветвления w_p превышает скорость обрыва w_{ob} . Если $w_p < w_{ob}$, лавина развиваться не может и при малом числе первично зарожденных радикалов (напр., несколько частиц в секунду) скорость реакции будет практически равна нулю. Равенство $w_p = w_{ob}$ ограничивает область практич. отсутствия реакции от области, в к-рой реакция идет с большой скоростью. Скорость разветвления пропорциональна числу встреч активных частиц с молекулами исходного вещества, т. е. пропорциональна концентрации $[M]$ исходного вещества и объему сосуда. Скорость обрыва складывается из скорости обрыва на активной примеси и скорости обрыва на стенках. Первая пропорциональна концентрации $[x]$ активной примеси и объему сосуда. Вторая пропорциональна поверхности сосуда и вероятности ϵ захвата свободного радикала стенкой (при ударе об нее радикала), если ϵ мало в сравнении с единицей. Если обрыв на активной примеси преобладает над обрывом на стенке, то последним можно пренебречь, и критич. условием будет $k[M] < k'[x]$, где k и k' — константы скорости разветвления и обрыва соответственно. Если доля примеси $\gamma = [x]/[M] < k/k'$, реакция идет быстро; если $\gamma > k/k'$, реакция практически не идет. Отсюда явление критич. количества замедляющей примеси.

В тех случаях, когда примесь отсутствует, обрыв цепи определяется обрывом на стенке, и критич. условие выразится так: $k[M] = \epsilon/d$, где d — величина, равная отношению объема к поверхности сосуда, т. е. величина, определяющая размер (напр., диаметр) сосуда. При заданных d и ϵ реакция не идет, пока $[M] < \epsilon/kd$, и идет с большой скоростью при $[M] > \epsilon/kd$. Концентрация $[M]$ пропорциональна плотности исходного вещества (для газа — давлению). Таким образом, выражение $[M] = \epsilon/kd$ определяет нижний предел по давлению или плотности. Согласно той же формуле, при постоянных $[M]$ и ϵ имеет место явление критич. размеров реакционного сосуда: $d_{кр} = \epsilon/k[M]$. При $d > d_{кр}$ реакция протекает быстро, при $d < d_{кр}$ практически совсем не идет. Константа скорости реакции k и вероятность ϵ -захвата радикала стенкой растут с темп-рой, однако величина k растет быстрее. Это приводит к явлению критич. темп-ры реакции, причем, чем выше давление, тем ниже эта критич. темп-ра. При ϵ не слишком малых, приближающихся к единице, скорость процесса обрыва цепей на стенках определяется диффузией активных частиц и, таким образом, разбавление системы инертным газом будет приводить к уменьшению скорости обрыва цепей.

Поэтому добавление к не реагирующей при данных условиях смеси инертного газа в критич. концентрации приведет к уравниванию скоростей обрыва и разветвления. Выше этого предела разбавления инертным газом в исходной смеси начинает идти быстрая реакция.

Характерным для цепного лавинообразного процесса является возникновение в системе огромного количества свободных радикалов. Это естественно, т. к. в ходе развития цепной лавины происходит размножение свободных радикалов, и процессы рекомбинации этих радикалов не могут компенсировать процесс размножения, пока концентрация радикалов не окажется близкой к концентрациям исходных или конечных веществ. Действительно, В. Н. Кондратьев наблюдал в ходе реакции цепного горения водорода с кислородом при низком давлении и темп-ре ниже 600° концентрации атомов водорода, доходящие до 10% от концентрации исходного водорода. Такая необычайно большая концентрация атомов водорода в огромном числе раз превосходит равновесные при темп-ре опыта значения концентрации атомов водорода. В дальнейшем с помощью метода ЭПР В. А. Кондратьевым, В. В. Воеводским и А. Б. Налбандяном были идентифицированы и количественно определены значительные концентрации атомов Н, О и радикалов ОН в пламенах $H_2 + O_2$ и $CO + O_2$. В нек-рых случаях концентрации атомов Н и О достигали десятков процентов от исходных веществ. В неразветвленных Ц. р. концентрации радикалов всегда очень малы.

Такова в самых общих чертах теория предельных явлений. Как известно, для ядерных разветвленных Ц. р., протекающих в массе активного материала, также характерны критич. явления (размеры, масса и количества активных примесей, захватывающих нейтроны). Несмотря на существенно разную природу ядерных и химич. Ц. р., причина критич. явлений в обоих случаях в общем одинакова. Только в ядерных процессах роль обрыва на стенках играет уход нейтронов наружу через поверхность тела. Наличие критич. размеров, ниже к-рых ядерная реакция в активном теле не идет, дает возможность практич. использования атомной энергии.

Различие между тепловым и цепным воспламенением. Резкий переход от медленной химич. реакции к взрыву при изменении давления, темп-ры и т. п. наблюдается также и в экзотермич. реакциях как неразветвленных, так и не имеющих цепного характера (см. *Самовоспламенение*). В этом случае причинами взрыва являются: 1) разогревание реагирующей смеси при медленно протекающей экзотермич. реакции и 2) способность всех реакций к сильному увеличению скорости с увеличением темп-ры системы. Эти две причины вызывают прогрессивно увеличивающийся разогрев системы, приводящий к так наз. тепловому взрыву. Однако при наличии внешнего тепловода прогрессивный саморазогрев системы возможен лишь тогда, когда начальная скорость реакции превышает нек-рое критич. значение, тем большее, чем больше тепловод. Т. к. скорость реакции определяется темп-рой, а для газовых систем — и давлением, то для данного тепловода всегда существует такая темп-ра системы, выше к-рой происходит тепловой взрыв. В газовых системах темп-ра теплового самовоспламенения будет тем ниже, чем выше давление. Количественная теория теплового взрыва была дана в 1928 Н. Н. Семеновым и развита далее О. М. Тодесом и Д. А. Франк-Каменецким. Как известно, при очень высоких темп-рах, измеряемых миллионами и миллиардами градусов, идут тепловые ядерные реакции. В этих условиях возможны и тепловые ядерные взрывы (термоядерные взрывы), к-рые, в частности, осуществляются

в водородной бомбе под действием темп-р, вызываемых взрывом обычной атомной бомбы.

Цепное воспламенение имеет природу, совершенно отличную от теплового. Прежде всего, в случае Ц. р. выделение тепла является следствием развития цепной лавины, к-рая могла бы также развиваться и в изотермич. условиях. В случае же теплового воспламенения именно тепло, выделяемое реакцией, является причиной взрыва. Это дает возможность всегда отличить тепловой и цепной взрывы. Во-первых, ниже теплового предела всегда должна протекать медленная реакция с заметной скоростью, в то время как ниже цепного предела реакция может практически не идти совсем. Во-вторых, нижний предел цепного воспламенения часто лежит при столь низких давлениях, при к-рых теплопроводность велика и воспламенение протекает практически в изотермич. условиях. В-третьих, на цепные пределы воспламенения влияют различные причины: материал стенок сосуда, малые добавки специфич. веществ, обрывающих цепи, и т. п., к-рые на тепловой предел не действуют.

Пределы воспламенения смесей. Для ряда смесей горючих газов и паров (фосфор, фосфин, сера, водород, окись углерода, сероводород, моноксидан, сероуглерод) с кислородом наблюдается явление верхнего предела воспламенения по концентрации или давлению. Кроме окислительных реакций, явление верхнего предела было обнаружено А. Я. Аппиным для реакции взрывного распада паров хлористого азота. При давлениях ниже верхнего предела P_2 смесь воспламеняется, при давлениях выше верхнего предела смесь практически не реагирует. В последнем случае понижение давления путем откачки до значения P_2 вызывает воспламенение. Активные примеси в очень малых количествах снижают верхний предел. Верхний предел наблюдается в тех случаях, когда обрыв цепей в объеме происходит при тройных соударениях свободного радикала с двумя молекулами. Напр., в реакции, где ведущей цепь активной частицей является атом кислорода, обрыв цепи в объеме происходит в результате реакции $\dot{O} + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$, приводящей к образованию озона. Третья частица M может быть любой молекулой, в частности и молекулой исходного вещества, и ее роль сводится к стабилизации образующегося соединения вследствие увода избыточной энергии, выделяющейся при реакции. При данном составе газовой смеси концентрации всех сортов молекул с изменением давления меняются пропорционально давлению или концентрации $[M]$, т. е. сумме всех молекул. Т. к. скорость реакции разветвления пропорциональна концентрации активных частиц (в данной реакции атомов $\dot{O}$) и первой степени давления исходной смеси $k[M]$, а процесс обрыва пропорционален также концентрации активных частиц и второй степени давления $k''[M]^2$, то при $k[M] > k''[M]^2$ происходит воспламенение, а при $k[M] < k''[M]^2$ реакция практически не идет. Критич. условие перехода определяется выражением $[M] = k/k''$. Мы видим, что k в выражении для верхнего предела P_2 стоит в числителе, а в выражении для нижнего предела k находится в знаменателе. Так как k растет с темп-рой, то, следовательно, верхний предел с темп-рой растет, а нижний понижается.

В ряде Ц. р. действуют 2 вида обрыва — на стенке и в объеме. Полное выражение для пределов с учетом обоих видов обрыва объясняет своеобразный вид области самовоспламенения в полном согласии с опытом. Своеобразные кривые границ области самовоспламенения для нескольких реакций приведены на рис. 1, 2, 3. Верхний предел не должен иметь места в тех случаях, когда обрыв в объеме не требует трой-

ных соударений, а происходит, напр., при двойных столкновениях. Неполные реакции, способные к тепловому взрыву, никогда не обнаруживают явления верхнего предела. В некоторых случаях в Ц. р., имеющих два предела, наблюдается третий предел воспламенения по давлению. Этот предел возможен тогда, когда выше верхнего (второго) предела идет заметная реакция, и связан с тепловой природой взрыва. Взрыв на третьем пределе, однако, может быть также цепным. Это происходит в тех случаях, когда при увеличении давления смеси неактивный радикал (напр., HO_2) на своем пути из объема к стенке сосуда (где он гибнет) успевает прореагировать и т. о. вызвать продолжение цепи: $HO_2 + H_2 \rightarrow H_2O_2 + \dot{H}$.

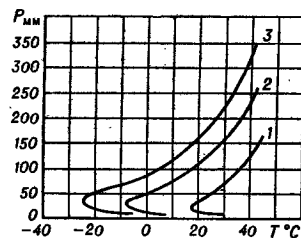


Рис. 1. Область воспламенения фосфина в зависимости от состава фосфино-кислородной смеси: 1 — при 10% PH_3 ; 2 — при 22% PH_3 ; 3 — при 32% PH_3 .

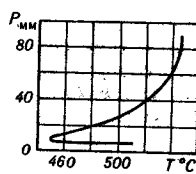


Рис. 2

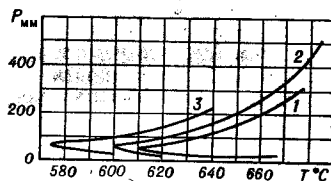


Рис. 3.

Рис. 2. Область воспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом. Рис. 3. Область воспламенения смеси окиси углерода с кислородом в зависимости от ее состава: 1 — при 15% O_2 ; 2 — при 33% O_2 ; 3 — при 90% O_2 .

Реакции с вырожденными разветвлениями. До сих пор рассматривались процессы, в к-рых разветвление осуществляется путем реакции весьма активной частицы, напр. атома кислорода. При этом скорость разветвления велика и, следовательно, велика и скорость нарастания цепной лавины,носящей характер воспламенения или взрыва. Однако в химич. реакциях нередко встречаются случаи, когда разветвление происходит медленно, т. к. оно осуществляется с помощью малоактивных частиц. При этом нарастание цепной лавины во времени протекает медленно, нередко в течение многих минут, и реакция, хотя и разветвленная сама по себе, отнюдь не носит характера воспламенения или взрыва, а имеет характер автоускоряющейся медленной реакции. Вследствие постепенного израсходования исходных веществ скорость реакции после достижения своего максимума начинает уменьшаться. Подобного рода реакции советские физики назвали реакциями вырожденного цепного взрыва, или реакциями с вырожденными разветвлениями. Если возрастающая скорость вырожденно-разветвленной реакции достигает такого значения, к-рое приводит к тепловой лавине, то возникает тепловой взрыв с довольно большой задержкой, определяющейся временем достижения критич. скорости.

Все эти явления были изучены экспериментально и теоретически советскими учеными. Особенно типичны эти явления для реакций окисления газообразных углеводородов. Цепь при окислении развивается по схеме: $R + O_2 \rightarrow RO\dot{O}$ (где $\dot{R}$ — углеводородный радикал); $RO\dot{O} + RH \rightarrow ROOH + \dot{R}$, и т. д. Образующиеся перекиси реагируют далее разными путями, но, в частности, и путем распада перекиси на 2 свободных радикала RO и $\dot{OH}$, начинающих две новые цепи,

ным психич. заболеваниями. Ц. родственны в химич. в биохимич. отношении более сложные липиды — ганглиозиды, в состав к-рых, помимо сфингозина, сахара и жирной к-ты, входит нейраминная кислота.

Лит.: Черкасова Л. С., Мережинский М. Ф., Обмен жиров и липидов, Минск, 1961; Мак-Ильвейн Г., Биохимия и центральная нервная система, пер. с англ., М., 1962; N a n a h a n D. J., Lipide chemistry, N. Y.—L., 1960; Deuel H. J., The lipids, v. 1, N. Y.—L., 1951.

В. Б. Спиричев.

ЦЕРЕЗИН — см. *Озокерит* и *Парафин*.

ЦЕРИЙ (Cerium) Ce — химич. элемент с п. н. 58, относится к лантанидам.

ЦЕРИЛОВЫЙ СПИРТ (церотин, 1-гексакозанол) $C_{26}H_{53}OH$, мол. в. 382,71 — бесцветные ромбич. пластинки; т. пл. 79,5—79,8°; т. кип. 305°/20 мм (с разл.). Ц. с. нерастворим в воде, растворим в эфире и спирте. Встречается во многих растениях; в виде сложных эфиров находится в шерстяном жире овец, в карнаубском, пчелином, льяном и канделильском восках. Наиболее часто встречается в виде эфира церотиновой (гексакозановой) кислоты $C_{26}H_{52}O_2$, т. пл. 87,7°; d_4^{100} 0,8198; n_D^{100} 1,4301. Растворимая в спирте часть пчелиного воска состоит из смеси углеводов, высших спиртов — церилового и мирцилового и свободной церотиновой к-ты. В китайском воске содержится много церотиново-церилового эфира.

Н. А. Шиллер.

ЦЕРИМЕТРИЯ — титриметрич. методы количественного анализа, основанные на применении в качестве окислителя р-ров солей 4-валентного церия. Церий (IV) в к-слых р-рах представляет сильный окислитель; присоединяя электрон, он восстанавливается до 3-валентного состояния (реакция обратима): $Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$.

Потенциалы для системы Ce (IV)/Ce (III) в различных к-тах (по отношению к нормальному водородному электроду)

Нормальность к-ты	HClO ₄	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HCl
	окислительный потенциал, в			
1	1,70	1,61	1,44	1,28
2	1,71	1,62	1,44	—
4	1,75	1,61	1,43	—
8	1,87	1,56	1,42	—

Фторид-ионы образуют очень устойчивые комплексные соединения с церием (IV), что приводит к сильному снижению потенциала. Как окислитель Ce (IV) имеет ряд преимуществ по сравнению с $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$: при титровании не образуется побочных и промежуточных продуктов, при титровании сульфатом церия (IV) не мешает соляная к-та, р-ры солей церия (IV) длительное время устойчивы. Р-ры сульфата церия (IV) сохраняют свой титр (в отсутствии восстанавливающих веществ) даже при длительном кипячении. Титрование солями Ce (IV) необходимо проводить в сравнительно кислых р-рах, т. к. соли Ce (IV) легко гидролизуются с образованием осадка гидроокиси. При титровании р-ром сульфата церия (IV) мешают фосфат-ионы, т. к. осаждается фосфат церия (IV), но осадок растворяется, если концентрация к-ты в растворе превышает 1 н. В качестве рабочего р-ра в Ц. обычно используется 0,1 н. р-р сульфата церия (IV) в 1 н. H_2SO_4 . Для приготовления рабочего р-ра сульфата церия (IV) можно использовать спектрально чистый оксалат церия (III), к-рый прокаливают до двуокиси церия CeO_2 при 600°. Полученный окисел затем частично можно перевести в р-р нагреванием с H_2SO_4 (1 : 1). Серную к-ту берут в таком количестве, чтобы при последующем разбавлении получить концентрацию к-ты в рабочем р-ре 1—2 н. Для приготовления рабочего р-ра можно исходить из гексанитро-

перата аммония $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$. Р-р солей церия (IV) стандартизируют по As_2O_3 , по оксалату натрия и др. веществам.

Для установления конечной точки титрования применяют различные индикаторы: ферроин, нитроферроин и др. замещенные о-фенантролина с переходом окраски от красной (восстановленная форма) к бледно-голубой (окисленная форма); 2,2'-дипиридил, N-фенилантрапиновая к-та, трифенилметановые красители и др., а также потенциометрически. Р-ры Ce (IV) используют для определения многих неорганич. веществ: сурьмы, мышьяка, соединений азота, соединений фосфора, олова и железа (II), хрома и ванадия, перекиси водорода, многих органич. веществ (щавелевая к-та и оксалаты, различные органич. к-ты, оксисоединения, углеводы и др.).

Лит.: Кольцов И. М. [и др.], Объемный анализ, пер. с англ., т. 3, М., 1961.

И. П. Ефимов.

ЦЕРУЛОПЛАЗМИН — медьсодержащий белок плазмы крови (в плазме человека содержится 0,2—0,3 мг/мл Ц.) — хорошо растворим в нейтральных солевых буферных р-рах. Растворы Ц. окрашены в синий цвет; Ц. имеет константу седиментации $S_{20,W} = 7,1 \cdot 10^{-13}$ сек, мол. в. 151 000; изоэлектрич. точка Ц. находится при pH 4,4. В молекуле Ц. содержится 8 атомов меди.

Ц. обладает небольшой окислительной активностью. Он катализирует окисление молекулярным кислородом *n*-фенилендиамина, аскорбиновой к-ты, ароматич. аминов и дифенолов. Максимальная активность Ц. проявляется при pH 5—6. *Михаэлиса константа* для реакции окисления *n*-фенилендиамина равна $2,5 \cdot 10^{-3}$ М. Ц. диссоциирует на субъединицы при обработке его восьмимольярным р-ром мочевины либо при диализе против ацетатного буфера pH 4,0, содержащего аскорбиновую или этилендиаминтетрауксусную к-ту. Выделение Ц. производят фракционированием белков сыворотки крови сульфатом аммония, осаждением спиртом в изоэлектрич. состоянии балластных белков, избирательной денатурацией белков хлороформом и спиртом и последующей экстракцией Ц. из конечного осадка соевым р-ром (см. также *Металлопротеиды*).

Лит.: Белки, пер. с англ., под ред. Г. Нейрата и К. Белли, т. 3, ч. 1, М., 1958, с. 338; т. 3, ч. 2, М., 1959, с. 201; H o l m b e r g C. G., L a u r e l l C. B., Acta chem. scand., 1948, 2, 550; P o u l i k M. D., Nature, 1962, 194, № 4831, 842.

В. Л. Шницберг.

ЦЕТАН (гексадекан) $CH_3-(CH_2)_{14}-CH_3$, мол. в. 226,43 — кристаллы; т. пл. 18,165°; т. кип. 286,793°; d_4^{20} 0,7700, n_D^{20} 1,43250; $t_{крит.}$ 452°; $\rho_{крит.}$ 14 атм; вязкость 3,454 спуаз (20°); поверхностное натяжение 27,60 дин/см (20°); теплота плавления 12,75 ккал/моль; теплота испарения 19,38 ккал/моль (25°), 12,3 ккал/моль (при т. пл.); теплота воспламенения 2398,17 ккал/моль ($p = const$, 25°); $\Delta H_{298}^\circ = -89,23$ ккал/моль; давление пара (мм рт.ст.): 10 (149,2°), 100 (209,52°); 500 (268,27°); Анилиновая точка 95,1°. Ц. легко растворим в горячем пропиловом спирте, труднее — в горячем абсолютном этаноле. Растворим в бензоле, циклогексане, хлороформе, 4-хлористом углеводе, ацетоне и др., устойчив до 500°.

Ц. может быть получен гидрированием гексадецена над Ni, разложением бромистого цетилмагния водой, нагреванием октилбромиды с натрием и др. способами. Ц. является идеальным дизельным топливом. Его используют как эталон для оценки качества дизельного топлива (см. *Цетановое число*).

Н. А. Шиллер.

ЦЕТАНОВОЕ ЧИСЛО — показатель, характеризующий самовоспламеняемость дизельных топлив в цилиндре двигателя. Ц. ч. определяется на специальных одноцилиндровых четырехтактных двигателях (ИТ9-3, ИТ9-3М и др.) с самовоспламенением от сжа-

тия, оборудованных соответствующей контрольной аппаратурой и работающими при строго постоянных условиях (по методу совпадения вспышек — ГОСТ 3122—52), приведенных ниже.

Степень сжатия переменная	7—23
Число оборотов двигателя, об/мин	900
Угол опережения впрыска топлива, град.	13*
Расход топлива, мл/мин	13
Давление впрыска топлива, кг/см ²	106
Темп-ра воды в рубашке цилиндра, °C	100
Темп-ра всасываемого воздуха, °C	65

Принцип определения Ц. ч. дизельного топлива такой же, как при определении октанового числа бензина, т. е. испытуемый образец дизельного топлива сравнивают с эталоном, Ц. ч. которого известно.

В качестве эталонных топлив при определении Ц. ч. применяют *цетан* (C₁₆H₃₄) и *α-метилнафталин* (C₁₁H₁₀). Условно принято, что цетан имеет Ц. ч. 100, а α-метилнафталин — нуль. Составляя смеси из этих углеводородов, можно получить эталоны с Ц. ч. от 0 до 100.

Ранее эталонами служили цетен C₁₆H₃₂ и мезитиллен C₉H₁₂. Результаты выражали в цетенных числах (для цетана 100, мезитиллена 0).

Ц. ч. современных дизельных топлив колеблется в пределах 40—55; Ц. ч. углеводородов, входящих в состав дизельных топлив, приведены ниже.

Углеводороды	Цетановое число
Нормальные парафиновые	
Гептан	56,3
Декан	76,9
Додекан	87,6
Гексадекан (цетан)	100,0
Олефиновые	
1-Октен	40,5
1-Додецен	71,3
1-Гексадецен (цетен)	84,2
Нафтеновые	
Метилциклогексан	20,0
Декалин	42,1
Ароматические	
α-Метилнафталин	0,0
Гексаметилбензол	30,0

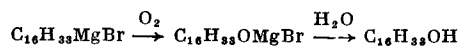
Чем выше Ц. ч. дизельного топлива, тем раньше произойдет его воспламенение в цилиндре двигателя, равномернее будет нарастать давление и мягче работать двигатель. Для повышения Ц. ч. применяют *присадки*, наиболее эффективными из которых являются перекиси и нитраты (ацетонпироксид, этилнитрат, изоамилнитрат и др.).

Ц. ч. — удобный показатель для классификации дизельных топлив, т. к. по нему можно судить о легкости запуска холодного двигателя, его быстротходности, плавности процесса сгорания и расходе топлива.

Лит.: Забрянский Е. И., Зарубин А. П., Детонационная стойкость и воспламеняемость моторных топлив, 2 изд., М., 1965; Моторные, реактивные и ракетные топлива, под ред. К. К. Папока и Е. Г. Семениды, 4 изд., М., 1962; Нефтепродукты. Методы испытаний, ч. 1, М., 1963. А. П. Зарубин.

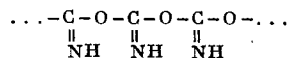
ЦЕТИЛОВЫЙ СПИРТ (гексадециловый спирт) CH₃(CH₂)₁₄CH₂OH, мол. в. 242,44 — бесцветные кристаллы; нерастворимы в воде, растворимы в спирте, эфире, хлороформе, тетрагидрофуране; т. пл. 49,27°, т. кип. 344°, 142—144°/1 мм; d₂₀²⁰ 0,8176; n_D²⁰ 1,4283; 3,5-динитробензоат Ц. с., т. пл. 66—67°; n-нитрофенилуретан, т. пл. 117—118°. В виде эфира с пальмитиновой к-той Ц. с. является главной составной частью спермацета (см. Воски). Получают Ц. с. гидрированием касторового масла, он также может быть синтезирован восстановлением пальмитиновой к-ты

или окислением гексадецилмагнийбромида:



Ц. с. используют в парфюмерии и при получении некр-ых пластификаторов и поверхностно-активных веществ.

ЦИАМЕЛИД (HNCO)_n — полимер *циановой кислоты*; аморфный белый порошок, нерастворимый в воде и органич. растворителях; наиболее вероятное строение Ц.:



При длительном кипячении с водными р-рами щелочей разлагается, давая соли *циануровой кислоты*, NH₃ и CO₂. Ц. образуется наряду с циануровой к-той при самопроизвольной полимеризации циановой к-ты; полимеризация паров циановой к-ты в контролируемых условиях (при t < 150°) приводит преимущественно к Ц.; при t > 150° в основном образуется циануровая к-та. Ц. может быть получен также при обработке цианата калия щавелевой к-той в присутствии небольшого количества воды. При нагревании Ц. легко деполимеризуется.

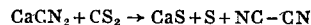
ЦИАН (дициан) NC—CN, мол. в. 52,04 — бесцветный газ, т. кип. — 20,7° и т. пл. — 34,4°; d₄²¹ 0,9532; обладает острым запахом и значительной токсичностью. Растворим в спирте, эфире, уксусной к-те. Эндотермич. соединение (теплота образования 73,60 ккал/моль), горит ярким фиолетовым пламенем, темп-ра пламени 4600°. Образуется при пиролизе азотсодержащих органич. соединений и поэтому в малых количествах находится в коксовом и доменном газах; спектроскопически обнаружен в кометах.

Ц. является динитрилом щавелевой к-ты и может быть получен действием P₂O₅ на NH₄-соль щавелевой к-ты:



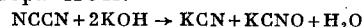
При гидратации Ц. образует амид щавелевой к-ты и ее аммониевую соль. Аналогично Ц. присоединяет H₂S с образованием сначала желтого флавеанового водорода H₂N(S)C—CN и затем красного рубеоанового водорода H₂N(S)CC(S)NH₂.

Ц. образуется при нагревании Hg(CN)₂, а также при взаимодействии водных р-ров KCN и CuSO₄. В последнем случае, по-видимому, сначала получается Cu(CN)₂, к-рая, подобно CuJ₂, неустойчива и легко разлагается на SiCN и CN—CN. Ц. образуется также при действии паров CS₂ на кальцийцианамид при 700—850°:

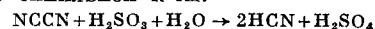


При длительном нагревании (400°) Ц. переходит в полимерную модификацию (CN)_x, т. наз. *парац* и *а н*, к-рый частично образуется при получении Ц. из Hg(CN)₂ и при электролизе KCN; при нагревании парацана до 860° он полностью переходит в Ц.

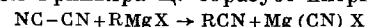
Сходство Ц. с галогенами проявляется в образовании им дианида и пианата калия при действии холодного раствора KOH:



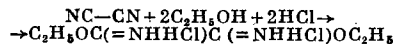
Взаимодействие Ц. с серной к-той приводит к получению синильной к-ты:



С реактивом Гриньяра Ц. образует нитрилы:



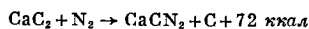
При действии спирта и HCl на Ц. образуется иминоэфир:



Я. Ф. Комиссаров.

* До ВМГ (верхней мертвой точки).

ЦИАНАМИД NH_2CN , мол. в. 42,04—кристаллы, т. пл. 46°. Ц. растворим в воде, спирте, эфире, при нагревании выше темп-ры плавления переходит в димер — *дициандиазид* $\text{NH}_2\text{C}(\equiv\text{NH})\text{NHCN}$ (т. пл. 205°). Известны многие соли Ц. (Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba и др.). Практически наиболее важен Ц. кальция, к-рый производится действием азота на карбид кальция:



Ц. кальция — азотистое удобрение и исходный продукт для получения многих азотистых соединений (*мочевина*, *цианидов* и др.).

Известны как алкильные производные Ц. обычной нитрильной структуры, так и изомерной диимидной формы $\text{NH}=\text{C}=\text{NH}$. В сильнощелочной и в сильно-кислой среде Ц. гидролизует в мочевины: $\text{C}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2$; нейтральные водные р-ры вполне устойчивы. При реакции Ц. с H_2S в сильнощелочной среде образуется тиомочевина: $\text{C}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CS}(\text{NH}_2)_2$.

Ц. получается при взаимодействии галогенцианов и аммиака: $\text{HCN} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{CN} + \text{HX}$, а также действием кислот на соли Ц., напр. на натрий цианамид или доступный кальций-цианамид.

Ц. производится гл. обр. в виде 20—30%-ного водного р-ра, к-рый используют для получения дициандиамида.

Ц. раздражает кожу подобно едкой щелочи; водные р-ры могут вызывать экземы.

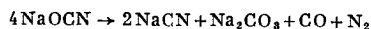
Лит.: Williams H. E., Cyanogen compounds: their chemistry, detection and estimation, 2 ed., L., 1948.

Я. Ф. Комиссаров.

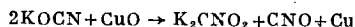
ЦИАНАТЫ — соли *циановой кислоты*, общей формулы MeOCN (где Me — одновалентный металл). Ц. щелочных и щелочноземельных металлов, в отличие от Ц. тяжелых металлов, растворимы в воде. Ц. калия и натрия во влажном воздухе гидролизуются с образованием карбонатов и аммиака:



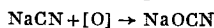
Ц. натрия NaOCN — белые кристаллы, плотн. 1,937 (20°), т. пл. 550°, растворимость 10,7 г на 100 г воды (16°). В присутствии Fe или Ni при 600° слабо разлагается:



Ц. калия KOCN — белые кристаллы с двойным лучепреломлением, плотн. 2,056 (20°), растворимость 75 г на 100 г воды (25°); разлагается при 700—900° с образованием цианида. Ц. калия подвергается энергичному окислению при нагревании с небольшим количеством окиси металла:



Ц. калия и натрия реагируют с минеральными к-тами с образованием циановой к-ты; с мочевиной они образуют биурет $\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$, к-рый, в свою очередь, реагируя с Ц., дает цианураты и аммиак. Ц. получают окислением цианидов кислородом воздуха в присутствии никеля. В качестве окислительных агентов можно использовать PbO , Pb_2O_4 , K_2CrO_4 . Возгонкой мочевины в вакууме при 160—190° получен Ц. аммония. Ц. применяются в органич. химии для приготовления мочевины и ее производных, для производства защитных покрытий на металлах. Ц. гораздо менее токсичны, чем *цианиды*, вследствие чего для уничтожения ядовитых свойств цианидов может быть применено окисление (с H_2O_2 , KMnO_4):



и затем разложение водой.

Лит. см. при ст. *Цианиды*.

Ю. И. Романьков.

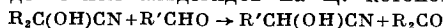
ЦИАНГИДРИНЫ (нитрилы α -оксикислот) — соединения, содержащие окси- и циангруппу при одном атоме углерода. К типичным Ц. относятся, напр., нитрил α -оксипропановой к-ты, или Ц. ацетона

$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CN}$; нитрил миндальной к-ты, или Ц. бензальдегида $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$; иногда к Ц. в расширенном толковании относят и соединения, содержащие группы OH и CN у различных атомов углерода.

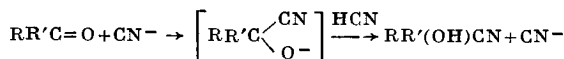
Ц. можно получать подкислением эквимолекулярной смеси альдегида или кетона и KCN , обработкой карбонильного соединения безводной HCN при темп-ре ниже 0° в присутствии следов цианистой соли. Альдегиды реагируют энергичнее, чем кетоны. Из формальдегида образуется нитрил гликолевой к-ты HOCH_2CN , т. е. нитрил первичной оксикислоты, другие альдегиды образуют нитрилы вторичных оксикислот $\text{RCH}(\text{OH})\text{CN}$, а кетоны — нитрилы третичных оксикислот $\text{RR}'\text{C}(\text{OH})\text{CN}$. Ц. получают также действием цианистых солей на бисульфитные соединения альдегидов и кетонов:



В нек-рых случаях Ц. альдегидов можно синтезировать действием альдегидов на Ц. кетонов:



Механизм присоединения HCN к карбонильным соединениям хорошо изучен. Начальная стадия реакции состоит в присоединении нуклеофильного цианиона к электрофильной карбонильной группе, после чего быстро присоединяется протон. Первая медленная стадия заключается во взаимодействии аниона с нейтральной молекулой; эта стадия катализируется цианидами щелочных металлов. Реакция сильно облегчена для галогенозамещенных альдегидов и кетонов (напр., хлораля, перфторацетона) с резко повышенной электрофильностью карбонильной группы. Т. о., образование Ц. соответствует схеме:



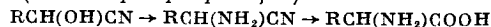
Физич. свойства нек-рых Ц. приведены в таблице. Промежуточное образование Ц. играет существенную роль в *бензоиновой конденсации*.

Физические свойства простейших Ц.

Соединение	Т. кип., °C	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}
HOCH_2CN	183 (разл.)	-67	1,4118 (19)	1,104 (19)
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$. .	182—184 (разл.)	-40	1,4058 (18,5)	0,9877 (20)
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CN}$. .	82/23 мм	-19	1,3993 (23)	0,932 (19)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$. .	170 (разл.)	-10	—	1,124 (20)

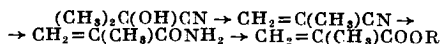
Ц. — важные исходные соединения для различных синтезов. При гидролизе Ц. образуют α -оксикислоты; реакция имеет препаративное значение.

При действии NH_3 на Ц. (или при реакции альдегидов с цианидом металла и NH_4Cl) образуются аминонитрилы, гидролиз к-рых приводит к α -аминокислотам (см. *Штрекера реакция*):



так были синтезированы $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, серин $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ и другие α -аминокислоты.

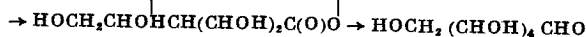
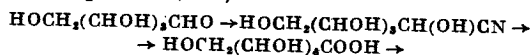
Отщеплением воды от Ц. можно перейти к ненасыщенным нитрилам и после их омыления — к ненасыщенным кислотам. Эту реакцию используют в произ-ве метакрилатов из ацетонциангидрина:



Из Ц. ацетона может быть получен 2,2-азо-бис-изобутиронитрил — инициатор свободнорадикальных реакций и порообразователь (порофор N).

Образование Ц. было широко использовано в химии углеводов для удлинения цепи моносахаридов

по методу Килиани и Э. Фишера (Циангидриновая реакция):



С Ц. следует обращаться осторожно, так как они могут отщеплять синильную кислоту.

ЦИАНИДЫ — соли цианистоводородной, или синильной кислоты общей формулы MeCN (где Me — одновалентный металл). Подобно самому иону CN^- большинство простых Ц. бесцветно. Ц. щелочных и щелочноземельных металлов легко растворимы в воде (см. *Калия цианид*). Ц. тяжелых металлов, за исключением цианида ртути, в воде трудно растворимы. В результате гидролитического расщепления р-ры Ц. щелочных и щелочноземельных металлов обладают сильноосновной реакцией и пахнут синильной к-той: $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$. Во избежание разложения при технологич. использовании в раствор в небольшой концентрации вводится защитная щелочь $[\text{Ca}(\text{OH})_2, \text{NaOH}]$, подавляющая гидролиз Ц. Константа гидролиза KCN $K_{25} = 2,54 \cdot 10^{-5}$, поэтому при 0,008% NaOH гидролиз щелочного Ц. (той же концентрации) составляет 1,2%. Ц. щелочных и щелочноземельных металлов термически устойчивы. Наиболее термически неустойчивы Ц. тяжелых металлов, отвечающие высшим степеням окисления. При окислении Ц. дают *цианаты*. В нек-рых реакциях Ц., в частности Ц. серебра и ртути, напоминают хлориды.

Почти все тяжелые металлы с избытком циан-ионов образуют комплексы, при этом, как правило, наблюдается стабилизация низшего валентного состояния центрального иона. Известны следующие типы циано-комплексов:

1) $[\text{Э}(\text{CN})_2]^{n-}$	Э — Cu (I), Ag (I)
2) $[\text{Э}(\text{CN})_2]^{n-}$	Э — Cu (I), Ag (I), Mn (I), Ni (I) ($n=2$); Zn (II), Cd (II), Hg (II) ($n=1$);
3) $[\text{Э}(\text{CN})_4]^{n-}$	Э — Cu (I), Ag (I) ($n=3$); Zn (II), Cd (II), Mg (II), Cu (II), Ni (II), Pd (II), Pt (II), ($n=2$); Fe (III), Au (III) ($n=1$).
4) $[\text{Э}(\text{CN})_6]^{n-}$	Э — Mn (I) ($n=4$);
5) $[\text{Э}(\text{CN})_6]^{n-}$	Э — Mn (I) ($n=5$); Cd (II), V (II), Cr (II), Mn (II), Fe (II), Co (II), Ru (II), Os (II), ($n=4$); V (III), Cr (III), Mn (III), Fe (III), Co (III), Rh (III), Ir (III), Co (III) ($n=3$); V (IV), Pt (IV) ($n=2$); Mo (IV), W (IV) ($n=4$); Mo (V), W (V) ($n=3$).
6) $[\text{Э}(\text{CN})_8]^{n-}$	

Доказано, что в ряде случаев комплексные Ц. с координационными числами 5 и 3 имеют мостиковую структуру, т. е. содержат CN -группу, связанную с двумя центральными атомами. Известны и другие многоядерные (мостиковые) цианокомплексы. Согласно ряду данных (исследование ИК-спектров, рентгеноструктурное изучение), CN -группа в комплексах в большинстве случаев связана с центральным ионом через атом углерода. Комплексные Ц. обладают высокой устойчивостью, таковы, в частности, комплексные анионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (см. *Калия гексацианоферрат*) и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (см. *Калия гексацианоферрит*). Различия в устойчивости анионов комплексных Ц. служат для разделения металлов. Так, сульфиды щелочных металлов не реагируют с $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$, но менее устойчивый $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ разрушается с образованием осадка CdS ; осаждение NiS не происходит в р-ре Ц. благодаря стойкости комплексного аниона $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, в то время как соответствующие комплексы Zn и Mn дают нерастворимые сульфиды.

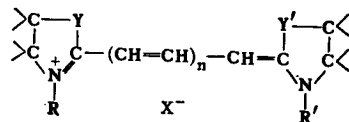
В силу ряда свойств (растворимость, достаточная устойчивость, легкость восстановления золота и серебра из растворов комплексных Ц. цинком и др.) комплексные Ц. используют при извлечении золота

и серебра из руд методом цианирования (см. *Гидрометаллургия*). После извлечения из измельченной руды крупных частиц благородных металлов гравитационным обогащением или амальгамацией оставшуюся тонкоизмельченную руду обрабатывают р-ром NaCN в присутствии кислорода воздуха. В случае золотых руд образуется комплекс $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, серебряных — $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Электрохимич. свойства позволяют использовать комплексные Ц. Au, Ag, Zn, Cd и др. металлов для гальванич. покрытия (см. *Гальванотехника*). Ц. щелочных металлов иногда применяют для азотирования стали. 5%-ный р-р Ц. щелочных металлов используют во флотации для подавления флотиремости т. е. как депрессор при разделении сульфидных минералов. Ц. щелочных металлов применяют также в фотографии, для получения органич. полупродуктов и красителей. Ц. чрезвычайно токсичны как при попадании внутрь, так и на кожу. Ц. могут быть извлечены из растворов с помощью ионитов.

Лит.: Р е м и Г., Курс неорганической химии, пер. с нем., т. 1, М., 1963, с. 502; K i r k, v. 4, N. Y., 1949, p. 676—733; Williams H. E., Cyanogen compounds, 2 ed., L., 1948; П л а к с и н И. Н., Металлургия благородных металлов, М., 1958; П л а к с и н И. Н., Т е т а р у С. А., Гидрометаллургия с применением ионитов, М., 1964, с. 74—149; Вредные вещества в промышленности. Справочник, под общ. ред. Н. В. Лазарева, ч. 2, 4 изд., Л., 1963, с. 228—247.

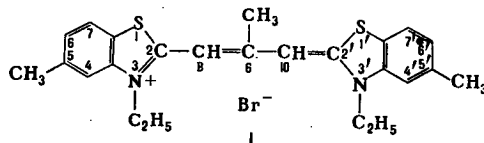
Ю. И. Романюков.

ЦИАНИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ — катионоидные полиметиновые красители, в к-рых атомы азота, ограничивающие сопряженную цепь из нечетного числа метиновых групп, входят в состав гетероциклич. радикалов:



где Y, Y' = O, S, Se, CR₂, NR = C = N —, $\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$, $\text{C}=\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ и др.; R, R' = H, алкил; X = J⁻, Cl⁻, Br⁻, ClO₄⁻ и т. д. n = 0—5.

Ц. к. разделяют в зависимости от длины полиметиновой цепи на цианины [монометинцианины], с n = 0, карбоцианины [триметинцианины], с n = 1, дикарбоцианины [пентаметинцианины], с n = 2 поликарбоцианины, с n = 3, или более. Тип гетероциклич. ядра Ц. к. обозначают условной приставкой, напр. хинолиновое ядро — приставкой х и н о, тиазольное — т и а з о л, бензтиазольное — т и а и т. п., нумерацию заместителей в Ц. к. ведут от левого гетероциклич. ядра к полиметиновой цепи; в правом гетероциклич. ядре заместители обозначаются цифрами со штрихом. Напр., краситель (I)

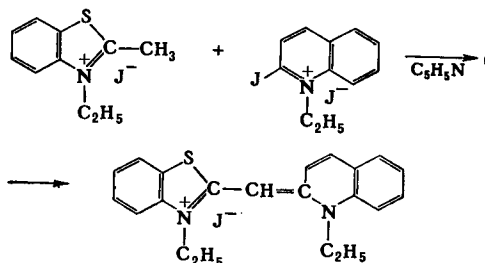


называется 3,3'-диэтил-5,5',9-триметилтиакарбоцианинбромид.

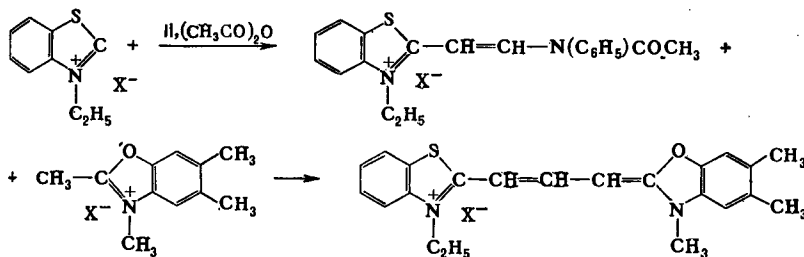
Окраска Ц. к. определяется длиной полиметиновой цепи, природой гетероциклич. радикала, наличием и положением заместителей, степенью симметрии молекулы и др. факторами. Ц. к. отличаются ярким и чистым цветом, но неустойчивы к щелочам, минеральным к-там и действию света; ввиду этого они редко применяются для крашения текстильных волокон, за

исключением нек-рых индолиновых красителей. В основном Ц. к. применяют в качестве оптич. сенсibilизаторов галогеносеребряных эмульсий (см. *Сенсибилизирующие красители, Сенсибилизация оптическая, Десенсибилизация*). Отдельные Ц. к. применяют в медицине (см. *Противогельминтные препараты*).

Общий метод синтеза цианинов состоит в конденсации четвертичных солей гетероциклич. оснований, из к-рых одно содержит активную метильную группу в α - или γ -положении к атому азота, а второе там же атом галогена:



Для получения карбоцианинов используют конденсацию четвертичных солей гетероциклич. соединений, содержащих активную метильную группу с производными муравьиной к-ты, напр. с ортомуравьиным эфиром $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Применение дифенилформамидина $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{CH}-\text{NHC}_6\text{H}_5$ (II) дает возможность в две стадии получать несимметричные карбоцианины:



Для получения поликарбоцианинов используют виниленовые гомологи ортоэфира $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ или замещенных амидинов карбоновых кислот $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{NHC}_6\text{H}_5$.

и конденсируют их с четвертичными солями гетероциклов, содержащих реакционноспособные CH_3 -группы.

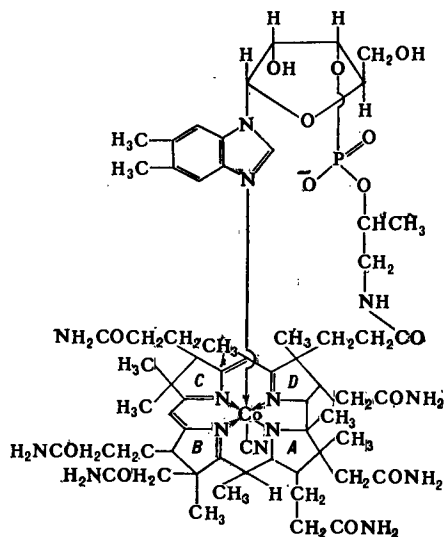
Лит.: Коган И. М., *Химия красителей*, 3 изд., М., 1956, с. 386—404; Венкатараман К., *Химия синтетических красителей*, пер. с англ., Л., 1957, с. 1308—318. С. Н. Буренко.

ЦИАНИСТЫЙ ВОДОРОД HCN —см. *Синильная кислота*.

ЦИАНКОБАЛАМИН (витамин B_{12}) $\text{C}_{63}\text{H}_{90}\text{O}_{14}\text{N}_{14}\text{PCo}$, мол. в. 1357,39 — комплексное соединение порфиринового ряда, в к-ром кобальт координационно связан с циангруппой и 5 атомами азота (см. формулу). Ц.— темно-красные кристаллы без запаха и вкуса; при нагревании до 300—320° разлагается, не плавясь (при 210—220° чернеет); растворим в воде, спиртах и др. полярных растворителях, нерастворим в эфире, бензоле, хлороформе, безводном ацетоне; $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +59 \pm 9^\circ$ (в воде); абсорбционный спектр в водном р-ре имеет максимумы при 278,361 и 550 мкм с соответствующими коэфф. поглощения ($E_{1\%}^{1\text{см}}$) 115, 207 и 63.

Р-ры Ц. стабильны при pH 4—5 даже при нагревании в автоклаве; более кислые и особенно щелочные р-ры менее устойчивы; в присутствии окисляющих или восстанавливающих агентов происходит разрушение Ц. Группа —CN в молекуле Ц. может быть замещена группами OH, ONO, SO_3 , SCN, атомами

Cl, Br и др.; при этом образуются производные, наз. кобаламинами (окси-, нитрито-, хлор-, бромкобаламин и др.), не отличающиеся по терапевтич.



активности от Ц. При действии KMnO_4 на Ц. от последнего отщепляется HCN . В природных источниках наряду с Ц. встречается родственное ему соединения, т. наз. псевдовитамин B_{12} : напр., из содержимого желудочно-кишечного тракта животных и разлагающихся органич. остатков изолированы аналоги Ц., активные для нек-рых микроорганизмов, но не активные для человека и животных. Эти вещества отличаются от Ц. тем, что диметилбензимидазол в нуклеотидной части молекулы замещен пуриновыми основаниями (аденин, метиладенин и их диаминированные производные).

Определение Ц. производится спектрофотометрич. и колориметрич. методами. Высокочувствительны и сравнительно просты микробиологич. методы анализа.

Первичный синтез Ц. в природе осуществляется только микроорганизмами. Синтез Ц. в организме животных происходит за счет жизнедеятельности микрофлоры пищеварительного тракта (жвачные животные полностью обеспечиваются Ц. таким образом). Источником для промышленного получения Ц. служит бактериальный биосинтез, напр. пропионовокислыми или метанобразующими бактериями. По одному из методов бактерии отделяют от культуральной жидкости, витамин извлекают из клеток кипячением с подкисленной водой, адсорбируют на смолу, элюируют, очищают противоточной экстракцией смесями органич. растворителей, хроматографией на колонке с Al_2O_3 и кристаллизуют из водного р-ра ацетона. Выход Ц. 40—60% от теоретич., чистота кристаллич. препарата не менее 95%.

Ц.— наиболее активный противоанемич. препарат; его применяют при злокачественном малокровии (болезнь Аддисона—Бирмера), расстройстве кроветворения, заболеваниях нервной системы, печени и др.

Лит.: Вукин В. Н., Арешкина Л. Я., Куцева Л. С., *Усп. соврем. биологии*, 1956, 40, вып. 3(6), 269; Везер А. А., Рубцов И. А., *Синтез витаминов*, М., 1956; Смит Л., *Витамин В₁₂*, пер. с англ., М., 1962; Johnson A. W., Todd A., *Vitamins and hormones*, 1957, 15.

В. Н. Вукин.

ЦИАНОВАЯ КИСЛОТА и **цианаты** $\text{HO}-\text{C}\equiv\text{N}$. Циановая к-та находится в отношениях таутомерии с изоциановой кислотой $\text{HN}=\text{C}=\text{O}$. В связи с этим известны как эфиры Ц. к. ROCN , так и изомерные эфиры изоциановой к-ты RNCO (см. *Изоцианаты*). В пользу изостроения свидетельствуют данные спектров комбинационного рассеяния света, а также способность присоединения HF и HBr с образованием галогенангидридов карбаминной к-ты NH_2COX . Ц. к. соответствует енольной форме, изоциановая к-та — кетоформе. Аннон солей щелочных и щелочноземельных металлов соответствует структуре Ц. к. Замещение атомов водорода тяжелыми металлами приводит к соединениям несолеобразного характера с ковалентными связями.

Ц. к. можно получить деполимеризацией при нагревании *циануровой кислоты* в токе CO_2 . Ц. к. — летучая, чрезвычайно нестойкая жидкость с запахом, напоминающим крепкую уксусную к-ту, т. кип. $23,6^\circ$, d_4^{20} 1,14; водный раствор Ц. к. представляет собой сильную к-ту. Ц. к. самопроизвольно полимеризуется в линейный *циамелид* $(\text{HOCN})_n$ или в циклич. тример-циануровую к-ту $(\text{HOCN})_3$. Полимеризация Ц. к. может сопровождаться взрывом. В воде в присутствии минеральных к-т Ц. к. быстро гидролизует, до NH_3 и CO_2 , поэтому свободную Ц. к. не удается получить действием кислот на ее соли. В спиртовой среде Ц. к. превращается в эфир карбаминной к-ты. В эфирных р-рах Ц. к. достаточно устойчива.

Соли Ц. к. и щелочных металлов можно получить окислением цианидов воздухом, кислородом, H_2O_2 , бихроматом калия, а также нагреванием карбонатов с мочевиной или кальцийцианамидом. Аммониевую соль можно получить реакцией AgCNO с NH_4Cl или возгонкой мочевины при $160-190^\circ$ в вакууме; NH_4CNO трудно выделить из водных растворов, т. к. эта соль склонна изомеризоваться в мочевины (перегруппировка Велера). Из солей Ц. к. наибольшее значение имеют натриевая и калиевая. NaCNO плавится при 550° , разлагается выше 600° ; в 100 г воды растворяется 11 г соли. KCNO разлагается при $700-900^\circ$; в 100 г воды (25°) растворяется 75 г соли.

Основное практич. значение солей Ц. к. заключается в их применении в различных синтезах. Так, реакцией солей Ц. к. с хлоргидратом фенетида получают дульцин $n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{NHCONH}_2$, обладающий сладким вкусом (в 200 раз слаще сахара). Одна из стадий синтеза мочевого к-ты состоит во взаимодействии аминобарбитуровой к-ты с KCNO с образованием псевдомочевой к-ты. *Семикарбазид* обычно получают реакцией KCNO с гидразином п. д.

До последнего времени эфиры Ц. к. не удавалось выделить, так как в обычных условиях, при к-рых должны образоваться ROCN , вместо них получаются тримерные эфиры циануровой к-ты. Установлено, что устойчивость эфиров ROCN , сильно зависит от природы R и условий реакции. Так, ароматич. эфиры Ц. к. удалось легко получить с высокими выходами, прибавляя жидкий SiCl_4 к фенолу в ацетоне при 0° , т. кип. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCN}$ $55^\circ/0,4$ мм. Вместо ацетона можно применять эфир, CCl_4 , бензол и др. Аналогично синтезирован ряд ароматич. эфиров, содержащих различные заместители в ядре. Из спиртов жирного ряда удается выделить цианаты только в случае спиртов повышенной кислотности, напр. $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

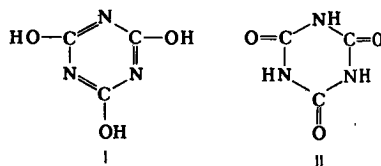
Лит.: Grigat E., Pütter R., Chem. Ber., 1964, 97, № 12, 3560. Я. Ф. Комиссаров.

ЦИАНОТИПИЯ — способ копирования п-трихов оригиналов на цианотипной светочувствительной бумаге. В основе Ц. лежит способность солей трехвалентного железа нек-рых органич. кислот (щавелевой, лимонной, вино-каменной) восстанавливаться под действием света до солей двухвалентного железа.

Способ известен в нескольких вариантах. Так, напр., в негативном варианте получения «синек» светочувствительный слой бумаги содержит лимоннокислое аммиачное железо (соль трехвалентного железа) и феррицианид калия; когда бумага после экспонирования под п-триховым оригиналом помещается в воду, в местах действия света образуется ферроцианид трехвалентного железа (берлинская лазурь) $\text{Fe}_4^{III}[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6]_3$; в этом случае получают изображение оригинала белыми линиями на синем фоне. В позитивном процессе бумага, светочувствительный слой к-рой содержит хлорное железо (FeCl_3) и виннокислую к-ту, после экспонирования помещается в р-р ферроцианида калия, в результате чего в тех местах, на к-рые свет не действовал, образуется феррицианид двухвалентного железа (турбуллева синь) $\text{Fe}_3^{II}[\text{Fe}^{III}(\text{CN})_6]_2$; в этом случае получают изображение оригинала синими линиями на белом фоне. Помимо указанных, известны также другие варианты способа.

Лит.: Катушев Я. М., Шеберстов В. И., Основы теории фотографических процессов, 2 изд., М., 1954; Неблит К. Б., Фотография, ее материалы и процессы, пер. с англ., М., 1958. В. И. Шеберстов.

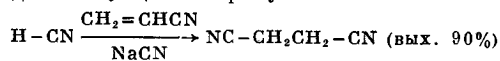
ЦИАНУРОВАЯ КИСЛОТА (тригидроксицианидин) $(\text{HCNO})_3$ — циклич. тример циановой к-ты (I). Образует бесцветные моноклинич. кристаллы, плотн. 1,768 (0°); при нагревании деполимеризуется с образованием *циановой кислоты*.



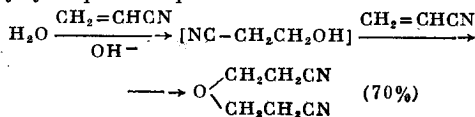
Обладает едким вкусом, но не ядовита. Растворима в горячей воде и спирте. Является слабой к-той, при действии щелочей образует одно-, двух- и трехосновные соли. В нек-рых реакциях Ц. к. участвует в виде своей таутомерной формы *изоциануровой кислоты* (II). С диазотаном при низкой темп-ре она образует метилизоцианурат. При продолжительном нагревании с HCl распадается на CO_2 и аммиак. Ц. к. получают гидролизом *меламина*; она образуется также при полимеризации циановой к-ты. Ю. И. Романьков.

ЦИАНОЭТИЛИРОВАНИЕ — замещение подвижного атома водорода группой $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ при действии акрилонитрила. Обычно Ц. происходит по ионному механизму — соединение с подвижным атомом Н осуществляет нуклеофильную атаку на β -углеродный атом акрилонитрила. В реакцию могут вступать соединения, содержащие избыточный отрицательный заряд или неподеленную пару электронов. Ц. катализируется щелочами, третичными аминами, алколатами, четвертичными аммониевыми основаниями и др.

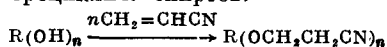
Безводные галогеноводороды гладко присоединяются к акрилонитрилу: $\text{HX} \xrightarrow{\text{CH}_2=\text{CHCN}} \text{X}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$. Присоединение HCN к акрилонитрилу приводит к сукцинонитрилу:



Акрилонитрил легко гидратируется в присутствии щелочей. Первоначально образующийся этиленциангидрин в условиях реакции присоединяет вторую молекулу акрилонитрила:



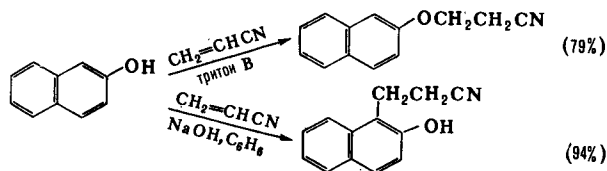
Описано Ц. одно- и многоатомных алифатич., ароматич. и гетероциклич. спиртов:



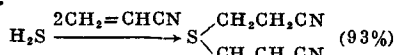
Вторичные спирты реагируют труднее первичных, третичные в обычных условиях не вступают в реакцию.

Ц. нек-рых полимеров (поливинилового спирта, крахмала, целлюлозы) применяют для модификации их свойств.

Ц. фенолов происходит не только по гидроксильной группе, но в нек-рых случаях и в ядро:

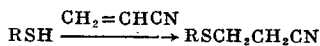


Сероводород легко реагирует с двумя молекулами акрилонитрила с образованием β,β'-дициандиэтилсульфида:

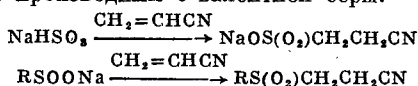


Аналогично происходит Ц. дусернистого водорода.

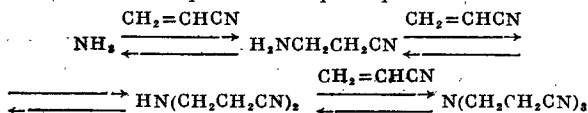
Алифатич. и ароматич. меркаптаны, реагируя с $CH_2=CHCN$, легко образуют β-алкил (арил) тиопропионитрилы:



Ц. бисульфитов и сульфитов приводит к соответствующим производным 6-валентной серы:

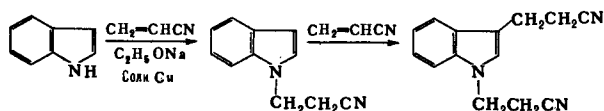


Ц. аммиака, в зависимости от условий, приводит к продуктам моно-, ди- и трицианэтилирования, причем реакция носит обратимый характер:

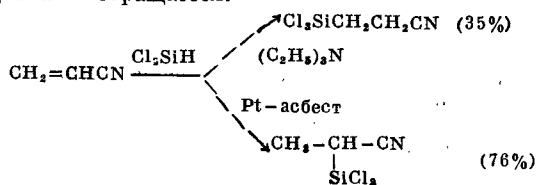


Весьма легко происходит Ц. алифатич. первичных и вторичных аминов с образованием $RNHCH_2CH_2CN$ и $RN(CH_2CH_2CN)_2$. Ароматич. амины вступают в реакцию лишь при повышенной темп-ре в присутствии кислотных катализаторов.

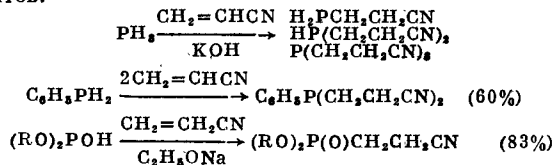
Описано Ц. гидразина, гидроксилamina, амидов карбоновых к-т и сульфокислот и т. п. Индол и нек-рые его производные образуют продукты бис-цианэтилирования:



Ц. силанов в присутствии оснований приводит к β-цианпроизводным; в присутствии Pt порядок присоединения обращается:



Изучено Ц. фосфинов, арилфосфинов и диалкилфосфитов:

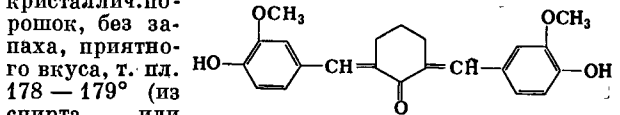


Фениларсин цианэтилируется при нагревании без катализаторов по связи As—H. Ц. соединений с подвижным атомом водорода при атоме углерода — см. *Мизаля реакция*.

Лит.: Терентьев А. П., Кост А. Н., в сб.: Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 2, М.—Л., 1952; Nozakura S., Kopotune S., Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 3, 322; Rauhut M. M. [a. o.], J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, № 5, 1103. Л. С. Герман.

ЦИБЕТОН (циклопентадецен-9-он) — один из мускусных препаратов (см. *Мускус*).

ЦИКВАЛОН (ванилон, бевено, 2,6-диванилальциклогексанон) $C_{22}H_{22}O_5$, мол. в. 366,42 — желтый мелко-



кристаллич. порошок, без запаха, приятного вкуса, т. пл. 178 — 179° (из спирта или 50%-ной водной уксусной к-ты); растворим в горячем спирте и водных р-рах щелочей. Получают Ц. конденсацией ванилина и циклогексанона в присутствии хлористого водорода. Ц. стимулирует образование и выделение желчи, оказывает противовоспалительное действие на желчные протоки, его применяют при холециститах, желчнокаменной болезни и др. заболеваний печени.

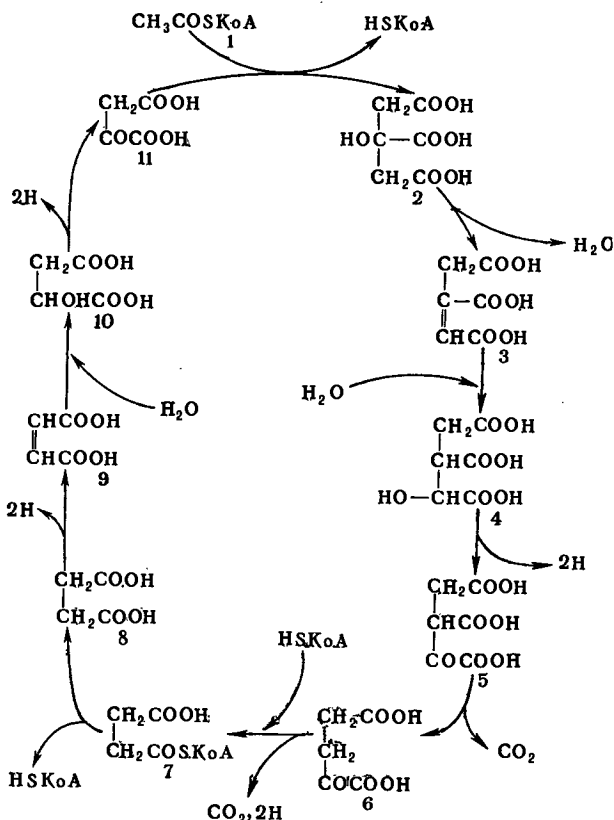
Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства. (Дополнение к изданию 1960 г.), М., 1964; Rumpel W., Arch. Pharmazie, 1954, 287, H. 6, 350; André J., Presse méd., 1957, 65, № 9, 182. Г. М. Кадатский.

ЦИКЛ ТРИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ (цикл Кребса, цикл лимонной кислоты, ЦТК) — сложный циклич. ферментативный процесс, являющийся универсальным механизмом, с помощью к-рого в живом организме завершается окисление основных промежуточных продуктов расщепления углеводов, жиров и белков (см. *Обмен веществ*). В результате биохимич. превращений этих основных пищевых продуктов в организмах образуются: ацетил-кофермент А (ацетил-КоА), α-кетоглутаровая к-та и цитратовоуксусная кислота, к-рые окисляются в ЦТК.

Цикл трикарбонных кислот состоит из серии последовательных реакций, катализируемых десятками различными ферментами, в ходе к-рых остаток уксусной к-ты в форме ацетил-КоА окисляется до H_2O и CO_2 . Последовательность реакций ЦТК представлена на схеме.

Исходным соединением цикла является ацетил-КоА (1), к-рый под действием фермента цитрат-синтазы (систематич. название цитрат — оксалоацетат-лиаза, шифр 4.1.3.7), ранее называвшейся *конденсирующим ферментом*, конденсируется с цитратовоуксусной к-той (11), образуя лимонную к-ту (2). Последняя под действием фермента аконитат-гидратазы [цитрат (изоцитрат) — гидро-лиаза, шифр 4.2.1.3., старое название а к о н и т а з а] изомеризуется в цис-аконитовую (3), а затем в изолимонную к-ту (4), к-рая подвергается окислительному декарбонилированию, катализируемому изоцитратдегидрогеназой, к-рых известны две: одна, использующая в качестве акцептора водорода никотинамид-аденин-динуклеотид (НАД, шифр 1.1.1.41), а другая — никотинамид-аденин-динуклеотидфосфат (НАДФ, шифр 1.1.1.42). Процесс окислительного декарбонилирования, по-видимому, протекает в две стадии: первоначально происходит дегидрирование изолимонной к-ты с образованием цитратово-янтарной к-ты (5), к-рая затем декарбонилируется, превращаясь в α-кетоглутаровую к-ту (6). Следующим этапом является окислительное декарбонилирование α-кетоглутаровой к-ты, в ходе к-рого молекула α-кетоглутаровой к-ты подвергается дегидрированию и декарбонилированию, образуя сукцинил-КоА (7). Акцептором атомов водорода, отщепляемых от α-кетоглутаровой к-ты, является

НАД, переходящий в НАД-Н₂. Окислительное декарбоксилирование α-кетоглутаровой к-ты — сложный процесс, катализируемый различными ферментами. На первом этапе этого процесса, катализируемом α-кетоглутаратдегидрогеназой



(2-оксоглутарат-липоат — оксидоредуктаза, шифр 1.2.4.2), коферментом к-рой является тиаминдифосфат, происходит дегидрирование и декарбоксилирование α-кетоглутарата с переносом водорода и образующегося остатка янтарной к-ты на липовую кислоту, играющую в этом процессе роль кофермента, в результате чего образуется 6-S-сукцинилгидролипоеат. На следующих этапах 6-S-сукцинилгидролипоеат передает остаток янтарной к-ты на кофермент А, а освобождающийся дигидролипоеат к-та окисляется с помощью НАД, вновь превращаясь в липовую к-ту.

Образовавшийся сукцинил-КоА (7) превращается в свободную янтарную к-ту (8). Это превращение может происходить различными путями; один из них сопровождается образованием макроэргической связи АТФ путем этерификации неорганического фосфата за счет энергии тиолового эфира связи сукцинил-КоА по ур-нию:

$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{CoA} + \text{H}_2\text{PO}_4 + \text{нуклеозиддифосфат} \rightarrow \text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{HSCoA} + \text{нуклеозидтрифосфат}$. Образование нуклеозидтрифосфата в этой реакции является одним из редких примеров субстратного фосфорилирования (см. Фосфорилирование, раздел Фосфорилирование биологическое), т. е. образования макроэргич. фосфатной связи, сопряженного с окислением субстрата (в данном случае α-кетоглутаровой к-ты).

Следующей реакцией ЦТК является дегидрирование янтарной к-ты, катализируемое сукцинатдегидрогеназой. Образующаяся при этом фумаровая к-та (9) обратно превращается в L-яблочную к-ту (10); реакция катализируется фумаратгидратазой (L-малат — гидро-лиаза, шифр 4.2.1.2, старое название фумараза). L-яблочная к-та подвергается дегидрированию под действием малатдегидрогеназы, превращаясь в исходное соединение цикла — щавелевоуксусную к-ту (11), к-рая может вновь конденсироваться с ацетил-КоА, повторяя описанный цикл превращений. Акцептором водорода в этой реакции является НАД.

В результате одного оборота ЦТК остаток уксусной к-ты оказывается полностью окисленным, а щавелевоуксусная к-та регенерируется, чтобы принять участие в новом цикле превращений. Окисление остатка уксусной к-ты в ЦТК сопровождается выделением двух молекул CO₂ и четырехкратным дегидрированием. При этом в трех случаях акцептором отщепляемых

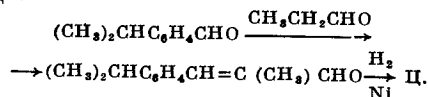
атомов водорода является НАД или НАДФ, а в одном случае — при дегидрировании янтарной к-ты — флавопротеид (сукцинатдегидрогеназа).

Атомы водорода, отщепленные от окисляемых субстратов ЦТК, переносятся затем по цепи промежуточных переносчиков к кислороду, образуя H₂O (см. Окисление биологическое). ЦТК — важнейший метаболич. процесс, занимающий центральное положение в общей системе обмена веществ и энергии в живом организме. Если в реакциях гликолиза, окисления жирных к-т и окислительного дезаминирования из расщепляемых соединений освобождается лишь ок. 1/3 заключенной в них энергии, то в ходе реакций ЦТК происходит полное освобождение всей остальной энергии, причем большая часть ее аккумулируется в макроэргич. связях АТФ. Освобождающаяся в ходе реакции ЦТК энергия используется гл. обр. не в самом цикле, а при переносе атомов водорода, отщепляемых от субстратов ЦТК, по дыхательной цепи в ходе окислительного фосфорилирования.

Ферменты ЦТК присутствуют в огромном большинстве животных и растительных тканей, а также у многих микроорганизмов. Внутри клетки ферменты ЦТК локализованы в специальных мембранных структурах — митохондриях.

Лит.: Химические основы процессов жизнедеятельности, М., 1962, с. 185; М и х л и н Д. М., Биохимия клеточного дыхания, М., 1960.

ЦИКЛАМЕНАЛЬДЕГИД (*n*-изопропил-α-метилгидроксиринный альдегид) (CH₃)₂CHC₆H₄CH₂CH(CH₃)CHO, C₁₃H₁₈O, мол. в. 190,27 — бесцветная жидкость с сильным запахом цветов цикламена; т. кип. 270°; 115°/5 мм; *d*₄²⁰ 0,950; *n*_D²⁰ 1,509. В растениях не найден. В технике Ц. получают синтетически из куминового альдегида:



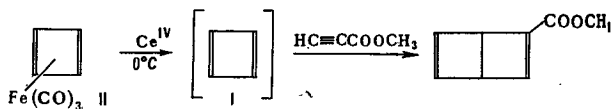
Ц. используют в парфюмерии.

ЦИКЛАМИД [агилрал, N-(4-метилбензолсульфонил)-N'-циклогексилмочевина] C₁₄H₂₀N₂O₃S, мол. в. 292,39, — бесцветные кристаллы, т. плавления 171–173°; нерастворим в воде, раство-

рим в спирте, бензоле и ацетоне. Количественно Ц. определяют алкаиметрич. титрованием по тимолфталену. Получают Ц. конденсацией моноватриевой соли *n*-толуолсульфамида с циклогексильоцианатом. Ц. — противодиабетич. препарат, применяют для лечения сахарного диабета легкой и средней степени.

Лит.: Ruschig H. [u. a.], Arzneimittel-Forsch., 1958, 8, Н. 7/а, 448; Машковский М. Д., Лекарственные средства (Дополнение к изд. 1960 г.), М., 1964, с. 105.

ЦИКЛОБУТАДИЕН C₄H₄ — простейший представитель циклич. полиенов со структурой Кекуле. Несмотря на многочисленные попытки, Ц. (I) в свободном состоянии не получен. Промежуточное его образование удалось доказать только при разложении л-комплекса Ц. (II) церий-аммоний нитратом при 0°.



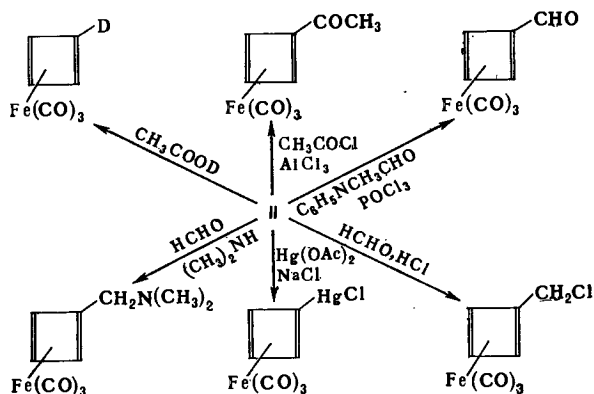
Вопрос о возможности существования Ц. как четырехчленного аналога бензола представляет большой интерес для теории ароматичности (см. Ароматические системы), поскольку различные квантово-механич. расчеты указывают на ожидаемую неста-

бильность и высокую реакционную способность этой молекулы.

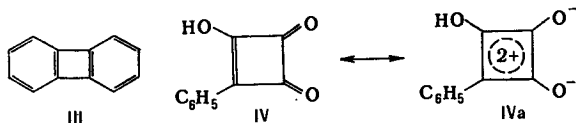
Согласно расчету методом МО ЛКАО (см. *Квантовая химия*) Ц. должен иметь нулевую энергию делокализации в триплетном основном состоянии. Однако уточненный расчет показал, что более вероятно для него синглетное основное состояние с энергией резонанса $\approx 0,8$ ккал/моль.

Согласно этому расчету молекула Ц. в триплетном состоянии должна представлять собой квадрат со стороной 1,424 Å, а в синглетном состоянии — прямоугольник со сторонами 1,514 Å и 1,338 Å, т. е. быть типичным циклич. диеном с локализованными простыми и двойными связями. Поэтому высокую реакционную способность Ц. можно объяснить большим напряжением в цикле и идеальным строением для реакции Дильса—Альдера.

Неспособная, по-видимому, к продолжительному существованию система Ц. стабилизируется образованием π -комплексов с производными переходных металлов. Наиболее изучен циклобутадиенжелезотрикарбонил (II), к-рый обладает ароматич. свойствами и легко вступает в реакции электрофильного замещения.



Стабилен и хорошо изучен дифенилен (III) и его производные. Четырехчленное кольцо (III) устойчиво и раскрывается лишь при катализич. гидрировании, восстановлении натрием в жидком NH_3 , окислении $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и озонировании. Известны также многочисленные реакции электрофильного замещения в бензольных кольцах дифенилена.



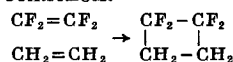
Представляют интерес нек-рые карбонильные производные Ц., стабилизированные образованием небензольной ароматич. системы (IVa) с двумя π -электронами в иоле четырех атомов углерода; поэтому стабильный оксикинон (IV) является очень сильной кислотой ($pK \approx 1$).

Лит.: Небензольные ароматические соединения, под ред. Д. Гинсбурга, пер. с англ., М., 1963; Fitzpatrick J. D. [а. о.], J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, № 14, 3254.

ЦИКЛОБУТАН (тетраметилен) C_4H_8 (I), мол. в. 56,1 — газ со слабым запахом; т. пл. $-90,2^\circ$, т. кип. $+12,9^\circ$; $d_4^{104} 0,818$; $d_4^{20} 0,703$; $n_D^{20} 1,3752$; давление пара (мм рт. ст.): 6,1 / $-74,4^\circ$; 774,0 / $13,1^\circ$. Межатомные расстояния (Å): C—C 1,57; C—H 1,096. Отклонение от угла между связями sp^3 -гибридизации составляет $+9,44'$. Дополнительно-

ное напряжение, к-рое возникает за счет засло- ненных конформаций водородных атомов, доста- точно велико и углеродное кольцо Ц. не плоское. На числе изомеров и их стереохимич. отношениях это не отражается. В случае одинаковых замести- телей на оптич. антиподы может быть разделен только *транс*-1,2-изомер; при наличии разных за- местителей — также и *цис*-1,2-изомер.

Ц. нерастворим в воде, растворим в спирте, аце- тоне, эфире. По химич. свойствам похож на высшие циклоалканы; при обычной темп-ре не реагирует с размыканием цикла с галогенами и галогеноводоро- дами; устойчив к действию конц. HNO_3 . Каталитич. гидрированием при 120° превращается в *n*-бутан. Фторпроизводные Ц. легко получают реакцией фторолефинов с этиленом:



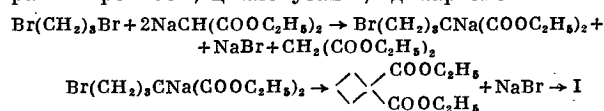
Ц. можно получить нагреванием циклобутанона с гидразингидратом и KOH в моноэтиловом эфире диэтиленгликоля. Наряду с бутаном и др. он образу- ется при кипячении 1,4-дибромбутана в атмосфере азота с натрием в ксилоле.

H. A. Шиллер.

ЦИКЛОБУТАНКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

1) Циклобутанкарбонная кислота $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ (I), мол. в. 100,11 — масляни- стая жидкость; т. кип. 195° , $96^\circ/15$ мм; $d_4^{20} 1,0599$; $n_D^{25} 1,4403$; трудно раствори- ма в воде, хорошо — в спирте, эфире; константа диссоциации $K = 1,82 \cdot 10^{-5}$ (25°). Ц. к. образует обычные производные: метиловый эфир, т. кип. $136,5^\circ$; этиловый эфир, т. кип. $159-162^\circ$; хлорангидрид, т. кип. $142-143^\circ$; амид, сублимиру- щийся и растворимый в воде, CHCl_3 и бензоле, т. пл. $152-153^\circ$; нитрил, т. кип. 150° .

С HJ при 200° Ц. к. дает *n*-валериановую к-ту. Ц. к. получают действием натриймалонового эфира на 1,3-дибромпропан с последующим гидролизом эфира и пиролизом, циклобутан-1,1-дикарбонной к-ты:



Получают также из α -бромциклопентанона Фаворского перегруппировкой и другими способами.

2) Циклобутандикарбонная -1, 1-кислота, мол. в. 144,12 — призмы из воды или эфира; т. пл. 155° ; растворима в воде, эфире, CHCl_3 и бензоле; $K_1 = 8,0 \cdot 10^{-4}$ (25°), $K_2 = 3,0 \cdot 10^{-7}$ (100°); при нагревании до $210-220^\circ$ превращается в (I); стереоизомеров не имеет.

3) Циклобутандикарбонная -1, 2-кислота. Цис-форма — пластинки из воды, т. пл. 138° ; растворимые в воде, спирте, эфире, умеренно растворимые в бензоле; $K_1 = 0,66 \cdot 10^{-4}$ (25°). Ангидрид цис-формы, т. пл. $71-73^\circ$, может быть по- лучен из *транс*-формы нагреванием при 180° .

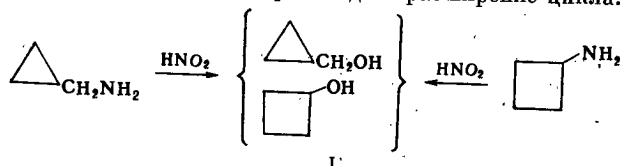
Транс-форма имеет энантиостереомеры и неактив- ную форму; dl-транс-форма — иглы из бензола, т. пл. 131° ; растворимые в воде $K_1 = 1,70 \cdot 10^{-4}$ (20°), $K_2 = 2,46 \cdot 10^{-6}$ (25°), d-транс-форма; т. пл. 105° , $[\alpha]_D^{20} = +123,3^\circ$ (в воде); l-транс-форма, т. пл. 105° , $[\alpha]_D^{20} = -124,3^\circ$ (в воде).

4) Циклобутандикарбонная -1, 3-кислота. Цис-форма — призмы из воды, т. пл. $135-136^\circ$, т. кип. 252° ; растворимые в воде, спирте, умеренно растворимые в эфире. Ангидрид цис-формы — т. пл. $50-51^\circ$, т. кип. $175-177^\circ/20$ мм. Транс-форма — призмы, т. пл. 171° , сублимирующиеся и раствори-

мые в горячей воде, спирте, умеренно растворимые в эфире; образуется из *цис*-формы при ее нагревании до 190° с конц. HCl.

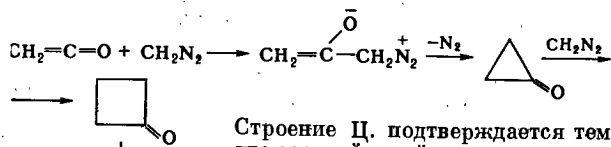
Лит.: Whitham G. H., *Alcyclic chemistry*, L., 1963. Д. И. Кузнецов.

ЦИКЛОБУТАНОЛ (оксициклобутан, циклобутиловый спирт) C_4H_8O , мол. в. 72,0; т. кип. 123,0°/753 мм; d_{15}^{20} 0,9226; n_D^{20} 1,4339. Ц. (I) получают из циклобутиламина или циклопропилметиламина действием HNO_2 ; в последнем случае происходит расширение цикла:



При действии кислот Ц. изомеризуется в циклопропилкарбинол.

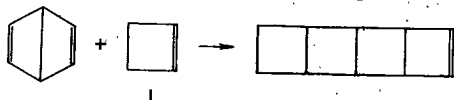
ЦИКЛОБУТАНОН (кетотетраметилен, кетациклобутан) C_4H_6O , мол. в. 70,0 — простейший экзоциклический кетон; т. кип. 99—101°; d_4^{20} 0,9548; n_D^{20} 1,4220. Растворим в воде. Ц. получают из кетена и диазометана, вероятно, через циклопропанон:



Строение Ц. подтверждается тем, что азотной к-той он окислительно расщепляется до янтарной к-ты.

Напряжение цикла велико, т. к. угол между связями sp^2 -гибридизации, обычно составляющий 120°, уменьшен до 90°. Ц. склонен к реакциям, при к-рых тригональная карбонильная функция может перейти в тетраэдрич. состояние, напр. к образованию полуацеталей, циангидрина, циклобутанола (при восстановлении борогидридом натрия). Ц. образует 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 132—133°, семикарбазон, т. пл. 204°.

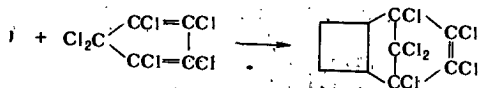
ЦИКЛОБУТЕН C_4H_6 (I) — бесцветный газ, т. кип. 1,9°/742,1 мм; —77,1°/8,7 мм; d_4^{20} 0,732; угол C=C—C 94,0°±0,8°. Ц. легко гидрируется до циклобутана, с бромом образует 1,2-дибромциклобутан, с фтористым водородом — фторциклобутан. При УФ-облучении Ц. дает с бензолом (в его дьюаровской форме) неопределяемый тетрациклический углеводород:



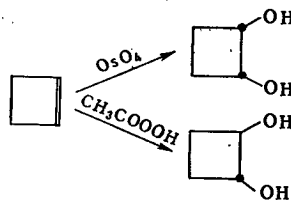
N-бромсукцинимид бромует Ц. до 3-бромциклобутена, к-рый самопроизвольно отщепляет бромистый водород с образованием циклобутадиена; последний сразу же полимеризуется:



Ц. изомеризуется в газовой фазе при 130—175° в бутadiен-1,3, с гексахлорциклопентадиеном вступает в реакцию *диенового синтеза*:



Окисью осмия Ц. окисляется до *цис*-циклобутандиола-1,2, а надуксусной к-той — до *транс*-циклобутандиола-1,2:

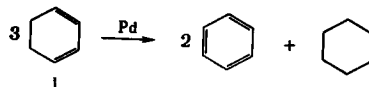


Ц. был получен исчерпывающим метилированием циклобутиламина с последующим термич. разложением четвертичного основания:

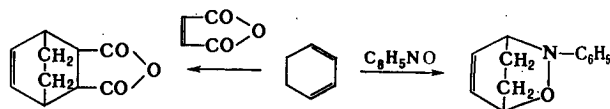


Он также образуется при нагревании 1,2-*цис*-циклобутанкарбоневой к-ты с тетраацетатом свинца и пиридином в бензоле и обработке 1-бромциклобутена фениллитием.

ЦИКЛОГЕКСАДИЕН-1,3 (1,2-дигидробензол) C_6H_8 , мол. вес 80,12 — бесцветная жидкость с резким запахом; растворима в спирте, эфире, бензоле, нерастворима в воде; т. пл. —104,8°; т. кип. 80,3°; d_4^{20} 0,8411; n_D^{20} 1,4737; поверхностное натяжение 27,2 дин/см (20°); образует бинарные азеотропные смеси: с водой (91% Ц., т. кип. 68,9°), с циклогексаном (45% Ц., т. кип. 79°), с уксусной к-той (93% Ц., т. кип. 80°). Ц. дегидрируется в бензол и гидрируется в циклогексан над соответствующими катализаторами. Над палладием Ц. (I) самопроизвольно превращается в смесь бензола и циклогексана:



Ц. реагирует с различными диенофилами, напр. с малеиновым ангидридом или нитрозобензолом, по схеме *диенового синтеза*:



Ц. в присутствии ионных катализаторов полимеризуется. Получают Ц. пиролизом диацетатов диоксициклогексанов; он образуется также изомеризацией циклогексадиена-1,4.

ЦИКЛОГЕКСАН (гексаметилен, гексагидробензол) C_6H_{12} , мол. в. 84,16. Возможны две конформации Ц. без напряжения. При обычных температурах преобладает А, с повышением температуры увеличивается А содержание В; превращение А→В требует ~5,6 ккал/моль.

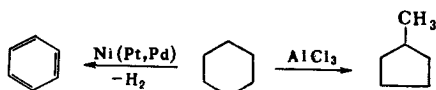


Ц. — бесцветная легкоподвижная жидкость; смешивается с абс. спиртом, эфиром, ацетоном, бензолом и, выше 57°, с метиловым спиртом; т. пл. 6,55°, т. кип. 80,74°; давление пара (в мм рт. ст.): 121,6/30°; 184,61/40°; 271,80/50°; 389,29/60°; 543,95/70°; d_4^{20} 0,7785; n_D^{20} 1,4262; поверхностное натяжение 25,3 дин/см (20°), вязкость 0,98 *спуз* (20°), теплота плавления

7,6 кал/з, теплота испарения 93,81 кал/з (25°), 85,43 кал/з (80°); $t_{\text{кр.т.}}$ 281,0°; $p_{\text{кр.т.}}$ 3083,0 мм рт. ст.; т. всп. 2,5°; теплота сгорания 936,88 ккал/моль (25°, $p=\text{const}$). Ц. образует бинарные азеотропные смеси: с водой (т. кип. 69,0°, Ц. 91,6%), с бензолом (т. кип. 77,5°, Ц. 45%), с метанолом (т. кип. 54,2°, Ц. 39%), с этанолом (т. кип. 64,9°, Ц. 70%), с ацетоном (т. кип. 53°, Ц. 3%).

Ц. окисляется кислородом с образованием в зависимости от условий смеси циклогексанола и циклогексанола или адипиновой к-ты (промышленный способ). Нитрование Ц. 30%-ной HNO_3 или двуокиси азота приводит к нитроциклогексану; нитрозирование NOCl — к циклогексаноноксиму, к-рый служит для получения *капролактама*. Хлорированием Ц. получен хлорциклогексан с примесью продуктов дальнейшего замещения.

Ц. дегидрируется до бензола над никелем и особенно хорошо над мелкодробленой платиной или палладием. При нагревании до 30—80° над хлористым алюминием Ц. изомеризуется в метилциклопентан:



Действием брома и бромистого алюминия на Ц. получается гексабромбензол.

Ц. синтезируют каталитич. гидрированием бензола, кроме того, его выделяют ректификацией из нефтепродуктов. Ц. применяют как сырье в синтезе некоторых мономеров и как растворитель.

Лит.: Вережин И. В., Денисов Е. Т., Эмануэль Н. М., Окисление циклогексана, М., 1962.

Э. Е. Нифантьев.

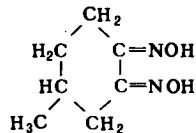
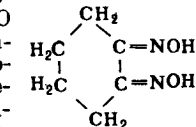
ЦИКЛОГЕКСАНДИОНДИОКСИМ-1,2

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, мол. вес 142,16 — белый кристаллич.

порошок, т. пл. 187—189°; растворимость в воде 0,82 г на 100 г H_2O (21,5°), растворяется в спирте, мало растворим в органич. растворителях (CHCl_3 , C_6H_6 и др.). Минеральными к-тами реагент разлагается. Ц. является слабой двухосновной к-той: pK_1 10,70; pK_2 12,16. При взаимодействии р-ра Ц. с раствором соли никеля в нейтральных и щелочных р-рах выпадает алый осадок.

Применяют Ц. для обнаружения и определения ряда элементов (Ni, Pd, Co, Cu, Fe, Re), с к-рыми реагент образует внутрикомплексные соединения. Высокая растворимость реагента в воде (растворимость Ц. в воде в 17 раз выше молярной растворимости диметилглиоксима) позволяет использовать водные р-ры реагента для гравиметрич. определения никеля (ниоксимат никеля количественно осаждается при $pH > 3,3$). Соединение Ni с Ц. незначительно экстрагируется неводными растворителями (CHCl_3 , C_6H_6 и др.), лучше — хинолином, что позволяет проводить отделение и экстракционно-фотометрич. определение ультрамалых количеств Ni ($\epsilon = 3,57 \cdot 10^3$ при $\lambda = 383$ мкм). Ц. применяют также для гравиметрич., спектрофотометрич. и амперометрич. определения палладия.

В настоящее время применяют производные Ц.; 4-метил-1,2-циклогександиондиоксими (I) (4-метилниоксим) — хороший реагент для гравиметрич. определения Ni и Pd. Он имеет некоторые преимущества перед др. диоксимами: хорошо растворим в воде (0,34 г на 100 г H_2O при 25°); количественно осаждает Ni при pH 3—7; образует осадок, не содержащий из-

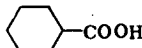


бытка реактива; осадок хорошо и легко фильтруется. 4-изопропил-1,2-циклогександиондиоксим (4-изопропилниоксим) (II) менее растворим в воде (0,75 г в 1 л при 25°), но также используется для гравиметрич. определения небольших количеств Ni, Pd. Эти два реагента могут быть успешно применены для фотометрич. определения Ni. Оба реагента образуют с Ni внутрикомплексные соединения, лучше растворимые в органич. растворителях, чем ниоксим. Для экстракции соединений никеля с этими реагентами используют обычно толуол или ксилол. С использованием производных ниоксима оказалось возможным экстракционно-фотометрич. определение примеси Ni в хлоридах Li, Na, K, металлич. Li, HCl, H_2O .

Лит.: Banks C. V., Vargum D. W., J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 18, 4767; McDowell B. L. [a. o.], Analyt. Chem., 1959, 31, № 5, 931; Савостина В. М., Астахова Е. К., Пешкова В. М., Ж. неорг. химии, 1964, 9, № 1, 80. Е. К. Астахова, И. П. Ефимов.

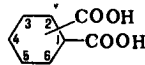
ЦИКЛОГЕКСАНКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

1) Циклогексанкарбонová кислота (гексагидробензойная кислота) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$, мол. в. 128,17. Ц. к. — бесцветные призмь в запахах пота; т. пл. 31°, т. кип. 233°, 115—117°/13 мм, 105—106°/4 мм; d_4^{15} 1,048, d_4^{25} 1,025; n_D^{25} 1,4561; плохо растворима в воде (0,2% при 15°), очень хорошо — в спирте, эфире, CHCl_3 и бензоле; константа диссоциации $K = 1,32 \cdot 10^{-5}$ (25°). Ц. к. образует обычные производные — эфиры: метиловый — т. кип. 183°; d_4^{15} 0,9954; n_D^{15} 1,4537; этиловый — т. кип. 196°; d_4^{15} 0,9672; n_D^{15} 1,4501; ангидрид — т. пл. 25°; т. кип. 280—283°; d_4^{15} 1,0585; n_D^{15} 1,4819; хлорангидрид — т. кип. 179—180°, d_4^{15} 1,0962; n_D^{15} 1,4766; амид — т. пл. 185—186°, очень хорошо растворим в спирте, эфире; нитрил — т. кип. 184—185°; d_4^{25} 0,913; n_D^{25} 1,453.



Ц. к. получают гидрированием бензойной к-ты натрием и спиртом или H_2 в присутствии Pt в ледяной CH_3COOH , а также из бромциклогексана через магнийорганич. соединения и другими способами.

2) Циклогексан-1,2-дикарбонová кислота (гексагидрофталевая к-та) $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$, мол. в. 172,18. Дис-форма: иглы из спирта, т. пл. 192°; растворима в воде, спирте, эфире и бензоле; константа диссоциации $K_1 = 4,57 \cdot 10^{-5}$; $K_2 = 1,74 \cdot 10^{-7}$; dl-транс-форма: листочки из воды, т. пл. 221°; хинином разделяется на оптич. антиподы; при перегонке образует ангидрид цис-формы. d-Транс-форма: кристаллич. порошок из воды, т. пл. 179—183°; $[\alpha]_D = +18,2^\circ$; более растворима в воде, чем dl-форма; константа диссоциации $K_1 = 6,61 \cdot 10^{-5}$; $K_2 = 1,18 \cdot 10^{-6}$ l-Транс-форма: кристаллич. порошок из воды, т. пл. 179—183°; $[\alpha]_D = -18,5^\circ$.



3) Циклогексан-1,3-дикарбонová кислота (гексагидроизофталевая к-та). Цис-форма: иглы из конц. HCl; т. пл. 187—189°; очень хорошо растворима в воде, спирте, бензоле, умеренно — в эфире, плохо — в петролейном эфире; константа диссоциации $K = 5,34 \cdot 10^{-5}$ (25°). Цис-форма образует ангидрид; dl-транс-форма: иглы из воды, т. пл. 148°; растворима в горячей воде, при взаимодействии с хлористым ацетилом переходит в ангидрид цис-формы; константа диссоциации $K_1 = 4,9 \cdot 10^{-5}$ (19°); $K_2 = 1,86 \cdot 10^{-5}$. d-Транс-форма, т. пл. 134°; $[\alpha]_D^{25} = +23,46$. l-Транс-форма, т. пл. 134°, $[\alpha]_D^{25} = -23,10$.

4) Циклогексан-1,4-дикарбоновая кислота (гексагидротерефталевая). Цис-форма: листочки из воды, т. пл. 168—169°; растворима в горячей воде, спирте, эфире, CHCl_3 ; константа диссоциации $K_1=3,63 \cdot 10^{-5}$ (20°), $K_2=1,62 \cdot 10^{-6}$ (19°). Транс-форма: призмы из воды, т. пл. 300°, растворима в спирте, ацетоне, умеренно — в горячей воде и эфире, нерастворима в CHCl_3 ; константа диссоциации $K_1=6,61 \cdot 10^{-5}$ (16°), $K_2=3,8 \cdot 10^{-6}$ (19°). Транс- и цис-формы циклогексан-1,4-дикарбоновой к-ты при нагревании с CH_3COCl образуют полимерные ангидриды, к-рые деполимеризуются при нагревании в вакууме с образованием мономолекулярного ангидрида цис-формы (т. пл. ~160°).

Цис-формы всех трех дикарбоновых к-т при 180° в присутствии конц. HCl переходят в транс-формы.

Циклогександикарбоновые к-ты могут быть получены гидрированием соответствующих бензолдикарбоновых к-т.

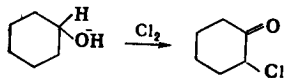
Лит.: Стереохимия производных циклогексана. Сб. статей, пер. с англ. и франц., под ред. В. Ф. Кузцова, М., 1958; К. г. к. в. 1, N. Y., 1947, p. 148. Д. И. Кузнецов.

ЦИКЛОГЕКСАНОЛ (оксициклогексан) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, мол. в. 100,16 — бесцветные гигроскопичные кристаллы с запахом камфары; т. пл. 25,15°; т. кип. 161,1°/760 мм; 103,7°/100 мм; d_4^{25} 0,9493; n_D^{25} 1,4648; поверхностное натяжение 33,60 дин/см (15°); т. всп. 67,2°; уд. теплоемкость 0,417 кал/г (15—18°); тепло сгорания ($v=\text{const}$) 889,5 ккал/моль; скрытая теплота испарения 108,58 кал/г; дипольный момент 1,82 D. Ц. растворим в спирте и эфире, растворимость в воде: 4,2 г в 100 г воды (10°) и 4,3 г (30°). Ц. образует азеотропные смеси с водой (21% Ц., т. кип. 97,9°), с кумолом (72% Ц., т. кип. 159,5°), с фенолом (13% Ц., т. кип. 183°) и др.



При окислении Ц. кислородом воздуха в присутствии, напр., солей кобальта образуется циклогексанон наряду с другими продуктами. Более глубокое окисление Ц. приводит к адипиновой кислоте. Ц. легко дегидратируется в циклогексен.

С Cl_2 в водной среде Ц. в присутствии CaCO_3 дает гл. обр. 2-хлорциклогексанон:



Ц. получают гидрированием фенола и окислением циклогексана, а также восстановлением циклогексанона, гидратацией циклогексена 70—80%-ной H_2SO_4 и др. способами.

Ц. служит для синтеза мономеров, в частности капролактама (см. Полиамидные волокна), а также для получения пластификаторов, комплексообразователей и как растворитель.

Э. Е. Нифантьев.

ЦИКЛОГЕКСАНОН (анон, пимелинкетон) $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, мол. в. 98,14 — бесцветная маслянистая жидкость с резким, напоминающим ацетон запахом; т. пл. —40,2°, т. кип. 155,6°; d_4^{20} 0,946; n_D^{20} 1,4510; давление паров 4,4 мм рт. ст. (20°); вязкость 2,2 стпаз (25°); теплоемкость 0,43 кал/г·град (20°); т. воспл. 54° (в открытой чашке), взрывоопасная концентрация паров в воздухе 3,2—9,0%. Растворимость Ц. в воде 7% (при 20°); воды в Ц. 8,7%; образует азеотропную смесь с водой. Смешивается с большинством органич. растворителей.



Кетонная группа Ц. образует обычные производные: конденсируется с карбонильными соединениями за счет α -метиленовых групп и вступает в реакцию

аутоконденсации. Ц. восстанавливается до циклогексанола или циклогексана (в зависимости от условий), при действии амальгамированного алюминия дает пинакон (1,1-диоксидициклогексил). Ц. окисляется азотной к-той, а также кислородом в специальных условиях в адипиновую к-ту.

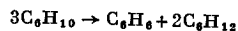
В пром-сти Ц. получают каталитич. дегидрированием циклогексанола или каталитич. окислением циклогексана воздухом. Основное количество Ц. перерабатывается в оксим и далее в ϵ -капролактam — исходный продукт для получения полиамидов. Ц. применяют для получения адипиновой кислоты, а также как растворитель для резин, каучуков, смол, клеев и лаков.

А. Г. Гинзбург.

ЦИКЛОГЕКСЕН (тетрагидробензол) C_6H_{10} (I), мол. в. 82,14 — бесцветная, легкоподвижная жидкость с резким запахом; т. пл. —103,51°, т. кип. 82,98°/760 мм; d_4^{20} 0,8109; n_D^{20} 1,4465. Ц. легко растворим в спирте, эфире, бензоле, уксусной к-те, нерастворим в воде. Ц. образует азеотропные смеси: с водой (90% Ц., т. кип. 70,8°), с бензолом (15% Ц., т. кип. 79,5°), с метанолом (60% Ц., т. кип. 55,9°), с этанолом (66% Ц., т. кип. 66,7°), с уксусной кислотой (95% Ц., т. кип. 81,6°).



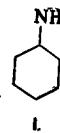
Ц. окисляется по месту двойной связи, присоединяет галогены, восстанавливается до циклогексана. Ц. гладко диспропорционируется в смесь бензола и циклогексана (необратимый катализ Н. Д. Зелинского):



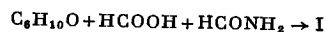
При высоких темп-рах Ц. изомеризуется в метилциклопентен-1 и -2. Ц. получают дегидратацией циклогексанола и дегидрохлорированием хлорциклогексана. Ц. можно синтезировать по Дильсу и Альдеру (см. Диевовый синтез) из бутадиена и этилена при 300° под давлением.

Э. Е. Нифантьев.

ЦИКЛОГЕКСИЛАМИН (гексагидроанилин, аминоциклогексан) $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$, мол. в. 99,17 — бесцветная жидкость с резким запахом; растворим в спирте, эфире, ацетоне, воде; т. кип. 132—133°/744 мм, 35—36°/26 мм; d_4^{14} 0,8775; n_D^{20} 1,4318; образует бинарную азеотропную смесь с водой (59,2% Ц., т. кип. 94—95°). Хлоргидрат, т. пл. 206—207°; бромгидрат, т. пл. 197°.



Ц. получают восстановлением нитроциклогексана, оксима циклогексанона или гидрированием анилина. В лаборатории Ц. удобно синтезировать из циклогексанона, муравьиной к-ты и формамида:



Ц. используют для произ-ва дициклогексилкарбодиимида и в органич. синтезе.

Э. Е. Нифантьев.

ЦИКЛОГЕПТАН (гептаметилен) C_7H_{14} , мол. в. 98,19; т. пл. —12°; т. кип. 118,1°; d_4^{20} 0,8098; n_D^{20} 1,4449; вязкость 1,642 стпаз (13,5°); поверхностное натяжение 28,4 (16,1°) дин/см·град; теплота сгорания 1097,26 ккал/моль (жидкость, 25°). Ц. нерастворим в воде, растворим в спирте и эфире.



Ц. был выделен В. В. Марковниковым из кавказской нефти. При нагревании с AlCl_3 (20 час.) изомеризуется в метилциклогексан (97%) и диметилциклопентан (3%). Нагревание Ц. с Se до 440° или в платиновой колбе до 310° приводит к толуолу. Ц. может быть получен взаимодействием циклогептанонгидразона с KOH (над Pt при 180—200°) и другими способами.

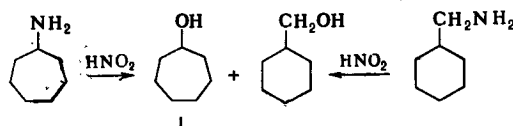
Н. А. Шиллер.

ЦИКЛОГЕПТАНДИОНДИОКСИМ-1,2 (гептоксим)
 $C_7H_{12}O_2N_2$, мол. в. 156,19 — белые кристаллы; т. пл. 179—180°; растворимость в 1 л H_2O 4,8 г (0,031 м) при 19,5°; из водных р-ров кристаллизуется с одной молекулой воды; растворяется в неполярных растворителях. Ц. является слабой двухосновной к-той: $pK_1 = 10,6$, $pK_2 = 12,3$. При взаимодействии р-ра соли никеля с р-ром реагента выпадает осадок желтого цвета (нейтральная среда). Реагент образует внутрикомплексные соединения с рядом элементов (Ni, Cu, Co). Ц. применяют для гравиметрич. определения никеля (гептоксимат никеля количественно осаждается при $pH \geq 2,7$). Гептоксимат никеля лучше других соединений диоксидов с Ni растворим в органич. растворителях ($CHCl_3$, C_6H_6 и др.), что позволяет использовать реагент для концентрирования и экстракционно-фотометрич. определения следов Ni ($\lambda = 377$ м.к., $\epsilon = 4,05 \cdot 10^3$). Ц. применяют для определения никеля в р-рах, солях, сплавах, сталях.

Лит.: Banks C. V., Barnum D. W., J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 18, 4767—772; Савостина В. М., Астахова Е. К., Пешкова В. М., Ж. неорг. химии, 1964, 9, вып. 1, 80; Пешкова В. М., Игнатъева И. Г., Ж. аналит. химии, 1962, 17, вып. 9, 1086.

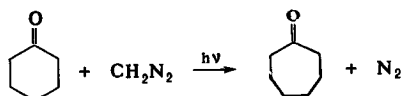
И. Г. Игнатъева, И. П. Ефимов.

ЦИКЛОГЕПТАНОЛ (оксикиклогептан, суберол, суберилловый спирт) $C_7H_{14}O$, мол. в. 114,19 — бесцветная жидкость; т. пл. 2°; т. кип. 185°/761 мм, 90°/28 мм; $d_4^{20} 0,9554$; $n_D^{20} 1,4705$; поверхностное натяжение (13,5°) 33,69 дин/см. Ц. растворим в спирте и эфире. Ц. обладает свойствами алициклич. спиртов, но, в отличие от циклогексанола и циклопентанола, при дегидратации образует смесь циклогептена и метилциклогексена. Ц. получают восстановлением циклогептанола; он образуется также наряду с метилциклогексаном при действии азотистой к-ты на циклогептиламин или аминометилциклогексан:

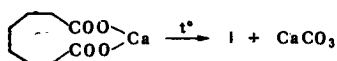


ЦИКЛОГЕПТАНОН (суберон, кетогептаметилен) $C_7H_{12}O$ (I), мол. в. 112,17 — бесцветная жидкость с запахом мяты; т. кип. 179°; $d_4^{20} 0,951$; $n_D^{20} 1,4608$. Растворим в обычных органич. растворителях, почти нерастворим в воде. При восстановлении образует циклогептанол и циклогептан (в зависимости от условий), при действии амальгамированного алюминия дает соответствующий пинакон. Азотная к-та расщепляет Ц. с образованием пимелиновой к-ты $HOOC(CH_2)_5COOH$.

Ц. получают обычно расширением кольца циклогексанона диазометаном:



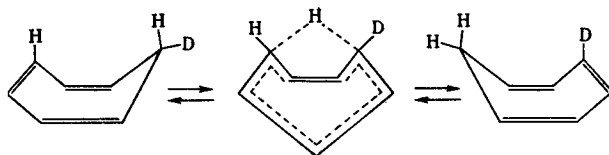
Реже применяют перегонку в вакууме пробковой к-ты $HOOC(CH_2)_5COOH$ в присутствии BaO и порошка железа или пиролиз пробковокислого кальция (или тория):



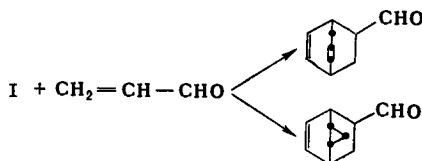
Лит.: Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 7, 858; Синтезы органических препаратов, пер. с англ., сб. 6, М., 1956, с. 92. См. также лит. при ст. *Расширение и сужение цикла*.

А. Г. Гинзбург.

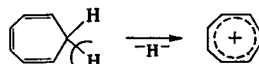
ЦИКЛОГЕПТАТРИЕН-1, 3, 5 (тропалиден) — углеводород, семичленный цикл которого содержит три сопряженные двойные связи; Ц. — бесцветная жидкость; т. пл. —78,45°; т. кип. 115,5°, 60,5°/122 мм; $n_D^{25} 1,5208$; $d_4^{20} 0,9082$ (0,9129); УФ спектр: $\lambda_{\max}$ 260 м.к. Ц. впервые получен А. Ладенбургом в 1881. Строение его установили в 1901 Р. Вильштеттер и Ф. Тиле. По данным электронографии, подтвержденным спектром ЯМР (химич. сдвиги σ 2,20, 5,28; 6,12; $6,55 \cdot 10^{-6}$), метиленовая группа Ц. находится вне плоскости сопряженной системы. Ц. при 100—140° претерпевает изомеризацию, сопровождающуюся 1,5-транс-аннулярым перемещением водорода:



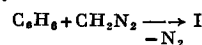
Ц. проявляет свойства ненасыщенного соединения: он неустойчив, легко окисляется и полимеризуется на воздухе, бромится, гидрируется и выступает в реакцию диенового синтеза, реагируя как в моноциклической, так и в бициклич. форме:



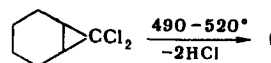
Аддукт Ц. с малеиновым ангидридом (т. пл. 104—105°) применяют для идентификации Ц. Его окисление H_2CrO_4 приводит к бензальдегиду. Ц. образует комплексы с ионами металлов. Ц. легко отщепляет гидрид-ион с образованием соли тропилия, ароматич. система к-рого энергетически более выгодна.



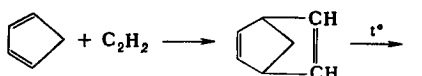
Акцепторами H^- могут быть многие электрофильные реагенты: минеральные и львовские к-ты, ионы карбония и др. Арильные радикалы, получающиеся при распаде солей диазония, превращают Ц. в 7-арилциклогептатриены. Главные способы синтеза Ц. основаны на расширении шестичленного цикла действием карбенов. Так, бензольный раствор диазометана образует Ц. при облучении или при кипячении с солью Cu^+ :



Он образуется также при пиролизе продукта присоединения дихлоркарбена к циклогексену:



Перегонка бициклич. углеводорода, полученного из ацетилена и циклопентадиена под давлением, дает Ц.:

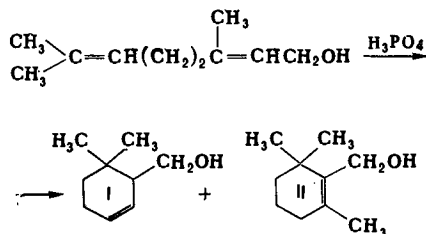


Сходный по структуре продукт реакции циклопентадиена и кетена может также служить для синтеза II.

Лит.: Jume, S. Santavy F., Chem. Technik, 1956, 8, № 6, 316; Doering E., Knox L., J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, № 2, 297; Müller E., Fricke H., Kessler H., Tetrahedron Letters, 1963, № 22, 1501; Adler K., Jacobs G., Chem. Ber., 1953, 86, № 12, 1528; Traetieberg M., J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, № 20; Ter Borg A., Kloosterziel H., Van Meurs N., Recueil trav. chim., 1963, 82, № 8, 767; Weiss K., Lalande S. M., J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, № 12, 3117; Winberg H. E., J. Organ. Chem., 1959, 24, № 2, 264.

И. С. Ахрем.

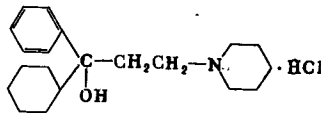
ЦИКЛОГЕРАНИОЛ — смесь изомерных алициклических терпеновых спиртов, α - и β -циклогераниолов [1,1,3-триметил-метил-2-циклогексен-3 (I) и 1,1,3-триметил-метил-2-циклогексен-2 (II)]; бесцветная жидкость с цветочным запахом; мол. в. 154,24; т. кип. 95—100°/12 мм; d_4^{15} 0,9462; n_D^{20} 1,4800; Ц. плохо растворим в воде, растворим в спирте, эфире. При окислении хромовой смесью Ц. образует циклоцитраль. Гидрированием над скелетным катализатором получают 1,1,3-триметил-метил-2-циклогексан. Синтетически Ц. получают изомеризацией концентрированной фосфорной кислотой гераниола или геранилацетата при — 5°.



Выход Ц. ~36%; его применяют для нежных цветочных композиций (напр., запах ландыша). Эфир Ц. и уксусной к-ты — циклогеранилацетат — бесцветная жидкость со сладким цветочным запахом; т. кип. 130—132°/30 мм; d_4^{18} 0,960; n_D^{20} 1,4687; его широко применяют в парфюмерии.

Лит.: Исагулян В. И., Серебrenников Г. А., Ж. общ. химии, 1939, 9, вып. 10, 917; Ruzicka L., Fischer W., Helv. chim. Acta, 1934, 17, 663. См. также при ст. *Фенилтиловый спирт*. В. Н. Кулаков.

ЦИКЛОДОЛ [артан, хлоргидрат 1-фенил-1-цикло-
гексил-3-(N-пиперидино)-1-пропанола] $C_{20}H_{31}NO \cdot HCl$,
мол. в. 337,92 — белый



в эфире и этилацетате. При действии 5%-ной HClO_4 образуется перхлорат Ц. (т. пл. 173–176°). Количество Ц. определяют титрованием HClO_4 в среде CH_3COOH .

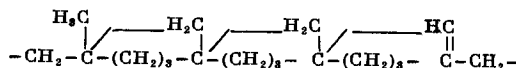
Получают Ц. восстановлением 1,1-дифенил-3-(N-пиперидил)-1-пропанола (см. *Ридинол*) в спирте над платиновым катализатором.

Ц. оказывает сильное центральное и периферич. холинолитич. действие и является противосудорожным средством; применяют при паркинсонизме, спастич. параличах и др. заболеваниях.

Лит.: Pfanz H., Jassmann E., Arch. Pharmazie, 1958, Н. 1, 36. В. Г. Яшинский.

ЦИКЛОКАУЧУК — продукт циклизации натурального или синтетич. изопренового каучуков. Не предельность циклизованного натурального каучука 25—28%, синтетич. изопренового — 19—22%. Плотность Ц. 1,00—1,03 г/см³; мол. вес ~20 000; рентгенограмма указывает на его аморфную структуру. Ц. может быть получен в виде сухого продукта, а также в виде р-ров. При циклизации возможно образование

6-членных циклов; одновременно может происходить изомеризация. Структура Ц. может быть представлена схемой:



Циклизация осуществляется в обычных растворителях каучука (толуоле и др.), а также в феноле. В качестве катализаторов применяют пятиокись фосфора, серную к-ту. Применяют Ц. как связующее в типографских красках, в антикоррозионных покрытиях, клеях, лаках.

ЦИКЛООКТАН (октаметилен) C_8H_{16} , мол. в. 112,21 — бесцветная подвижная жидкость с запахом камфары; т. пл. 13,5; т. кип. 145°; d^{20}_4 0,8305;

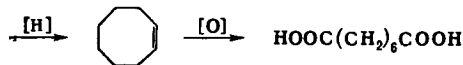


1254,0 ккал/мол. При нагревании выше 200° в присутствии никеля или других катализаторов Ц. изомеризуется в метилциклогептан и диметилциклогексаны. Азотная к-та окисляет Ц. до пробковой к-ты. Ц. может быть получен гидрированием циклооктатетраена, а также восстановлением циклооктанона. Впервые Ц. был выделен из продуктов деструкции алкалоида *псевдопальтерина*.

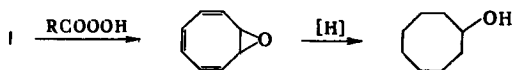
ЦИКЛООКТАТЕТРАЕН C_8H_8 , мол. в. 104,14 — золотисто-желтая жидкость; т. пл. -7° ; т. кип. $142-143^\circ/760$ мм, $69,5^\circ/66$ мм; d_4^{20} 0,9206; n_D^{20} 1,5381, теплота сгорания ($p = \text{const}$) 1069,02 ккал/моль, скрытая теплота испарения 10,3 ккал/моль, диэлектрич. проницаемость 2,74 (26°). Расстояния С—С 1,334 Å, С—С 1,462 Å, С—Н 1,090 Å, угол С—С—Н 118,3°. С = С 126,46.

Ц. проявляет свойства ненасыщенного соединения; он легко присоединяет водород, галогены, окисляется. Ц. имеет структуру I; однако в процессе нек-рых реакций могут возникать также структуры II и III:

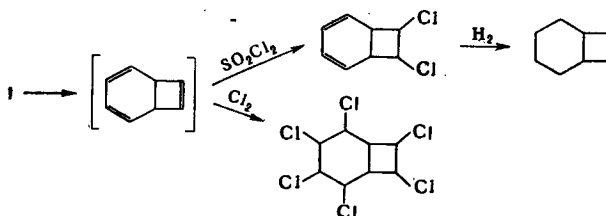
Гидрирование Ц. приводит к продуктам частичного или полного восстановления; эту реакцию используют в синтезе пробковой к-ты:



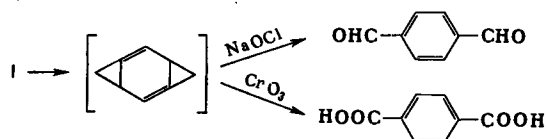
Надкислоты окисляют Ц. до окиси, гидрирование к-рой дает циклооктанол:



Хлористый сульфурил превращает Ц. в 5,6-дихлор-бицикло-(0,2,4)-окта-1,3-диен, при гидрировании к-ро образуется бицикло-(0,2,4)-октан. Хлорирование Ц. при $-30^{\circ}-0^{\circ}$ приводит гл. обр. к 2,3,4,5,7,8-гексахлорбицикло-(0,2,4)-октану:



Гипохлориты в щелочной среде и хромовый ангидрид в уксусной к-те окисляют Ц. до терефталевого альдегида и терефталевой к-ты:



При длительном кипячении в атмосфере азота Ц. димеризуется по схеме диенового синтеза; в более жестких условиях наблюдается полимеризация.

Ц. получают нагреванием ацетилен в тетрагидрофуране до 50—60° под давлением в присутствии солей Ni. Ц. впервые получен Вильштеттером и Гейдельбергером в 1913 многоступенчатым синтезом из алкалоида псевдопельтьерина.

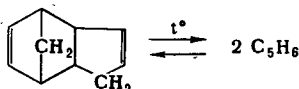
Лит.: Химия ацетилен. Сборник, пер. с англ. и нем., под ред. А. Д. Петрова, М., 1954. Э. Е. Нифантьев.

ЦИКЛОПАРАФИНЫ (циклоалканы, цикланы) — углеводороды кольчатого строения, циклы к-рых построены только из углеродных атомов, соединенных между собой простыми связями. Кратные связи в циклах Ц. отсутствуют. Производные этого класса углеводородов называют ациклическими и соединениями (сокращение от «алифатические циклические»).

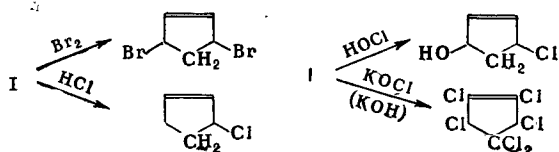
Подробнее о Ц. см. Ациклические соединения, Циклопропан, Циклобутан, Циклопентан, Циклогексан, Циклогептан, Циклофаны, а также их производные: спирты, карбоновые к-ты, кетоны и др.

ЦИКЛОПЕНТАДИЕН-1,3 C₅H₆, мол. в. 66,11 — бесцветная, легкоподвижная жидкость со специфич. запахом. Ц. (I) в любых отношениях смешивается со спиртом, эфиром, бензолом. В воде нерастворим; т. кип. 41°; n_D^{20} 1,4446, d_4^{20} 0,80475; давление пара 250 мм рт. ст. (12°); теплота испарения 7 ккал/моль; теплота сгорания 847 ккал/моль.

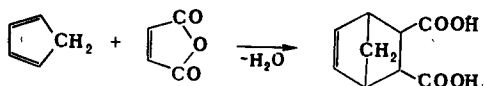
Содержится в низкокипящих фракциях сырого бензола, в продуктах термич. разложения парафинового масла, в продуктах пиролиза нефти. Синтетически может быть получен из 1,2-дибромциклопентана отщеплением HBr, дегидрированием циклопентена при 500—650° над Al₂O₃, K₂O, Cr₂O₃ или перегонкой димера циклопентадиена (из отходов произ-ва синтетич. каучука):



Для Ц. характерно присоединение галогенов, галогеноводородов и т. п.:



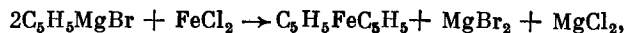
участие в диеновом синтезе, напр. конденсация с малеиновым ангидридом с образованием 3,6-эндометилен-Δ-тетрагидрофталевой к-ты:



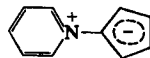
Ц. полимеризуется по типу диенового синтеза, образуя при обычных условиях димеры, тримеры и т. д. (мономер, устойчив только при темп-ре — 80°).

Водород метиленовой группы Ц. в р-ре ксилола замещается натрием. Циклопентадиенил-анион C₅H₅[−] имеет ароматич. характер и образует соли с катионами (см. Карбанион).

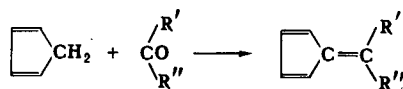
К небензоидным ароматич. структурам, производным Ц., относится дициклопентадиенил железа (см. Ферроцен):



а также устойчивые циклопентадиенилиды (см. Иллы), напр. пиридинийциклопентадиенилид:



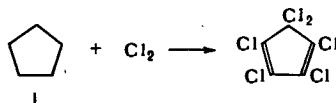
Конденсация циклопентадиена с альдегидами и кетонами приводит к образованию фульвенов:



Н. А. Шиллер.

ЦИКЛОПЕНТАН (пентаметилен) C₅H₁₀ (I), мол. в. 70,13 — бесцветная подвижная жидкость с т. пл. — 93,92°, т. кип. 49,26°; d_4^{20} 0,7454; n_D^{20} 1,4067; поверхностное натяжение 23,3 дин/см (13,5°); теплота горения: 793,39 ккал/мол ($p = \text{const}$, 25°); 786,54 ккал/мол ($v = \text{const}$, 25°); $t_{\text{крит.}}$ 238,6°; $p_{\text{крит.}}$ 44,55 атм.

Ц. дегидрируют нагреванием над окисью алюминия до 500°, причем образуется циклопентадиен (с примесью циклопентена). В присутствии платинового катализатора при 250—300° в атмосфере водорода превращается в пентан. Главными продуктами термич. крекинга Ц. являются этилен и пропилен. Окисление Ц. воздухом (в зависимости от условий) приводит либо к смеси циклопентанола и циклопентанона, либо к глutarовой к-те. С разб. HNO₃ образует нитроциклопентан. Фотохимич. хлорирование Ц. избытком хлора приводит к гексахлорциклопентадиену:



Ц. получают из циклопентанона по Клеменсена реакции или Кижнера — Вольфа реакции, гидрированием циклопентадиена и циклопентена и др. способами.

Ц. встречается в нек-рых нефтях.

Э. Е. Нифантьев.

ЦИКЛОПЕНТАНКАРБОНОВАЯ КИСЛОТА (пентаметиленкарбоновая к-та) C₆H₁₀O₂, молекулярный вес 114,14 — бесцветная жидкость с запахом пота; т. кип. 215°; 104°/11 мм; т. замерз. от —9° до —7°; d_4^{20} 1,051; n_D^{20} 1,4531; Ц. к. плохо растворима в воде, хорошо — в спирте, эфире; $K = 1,24 \cdot 10^{-5}$ (25°). Для Ц. к. известны: ангидрид, т. кип. 157—158°/18 мм; хлорангидрид, т. кип. 160—162°; амид, т. пл. 179°; нитрил, т. кип. 170—171°.

Ц.к. получают из α-бромциклогексана Фаворского перегруппировкой и другими способами. Ц. к. и ее гомологи являются существенной частью нефтяных кислот и применяются в составе моющего средства асидола и как охлаждающая жидкость при обработке металла.

Лит.: Рыбак В. М., Нафтенные кислоты, М.—Л., 1948, а также см. при ст. Циклобутан-карбоновые кислоты.
Д. И. Кузнецов.

ЦИКЛОПЕНТАНОЛ (оксикиклопентан)

$C_5H_{10}O$ мол. в. 86,08—бесцветная жидкость с запахом плесени; т. пл. $-16,3^\circ$, т. кип. $140,85^\circ$, $56,4-57,4^\circ/34$ мм; d_4^{20} 0,9478; n_D^{20} 1,4531; поверхностное натяжение $33,60$ дин/см (15°); образует азеотроп с водой (т. кип. $96,3^\circ$, 42% Ц.); растворим в спирте, эфире и ацетоне.



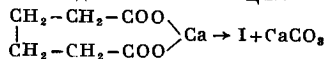
Ц. обладает всеми свойствами алициклических спиртов: он легко образует сложные эфиры, дегидрируется в циклопентен; Ц. окисляется до циклопентанона или глутаровой к-ты.

Ц. получают восстановлением циклопентанона литийалюминийгидридом или каталитич. гидрированием, а также гидратацией циклопентена.

Э. Е. Ницантсев.

ЦИКЛОПЕНТАНОН (адипинкетон, кетопентаметилен) C_5H_8O , мол. в. 84,12 — бесцветная жидкость с резким запахом; т. пл. $-52,8^\circ$, т. кип. 130° ; d_4^{20} 0,948; n_D^{20} 1,4366. Умеренно растворим в воде, образует с ней азеотропную смесь. Смешивается с большинством органич. растворителей. Ц. образует обычные производные кетонов. Карбонильные соединения легко конденсируются с Ц. за счет его активных α -метиле-новых групп. При действии на Ц. восстановителей образуются циклопентанол и циклопентан, при действии амальгамированного алюминия — пинакон (1,1'-диоксид-дициклопентил). Ц. — исходное вещество для синтеза многих органич. соединений.

Ц. образуется в небольших количествах при сухой перегонке древесины. Синтетически его обычно получают пиролизом адипината кальция:



Лит.: Organic syntheses. Collective volume, 1, N. Y.—L., 1932, p. 192. А. Г. Гинзбург.

ЦИКЛОПЕНТЕН C_5H_8 (I), мол. в. 68,11 — жидкость; т. пл. $-134,6^\circ$, т. кип. $44,24^\circ$; d_4^{20} 0,7720; n_D^{20} 1,4225. Ц. нерастворим в воде, растворим в спирте, эфире; обладает всеми типичными свойствами олефина. Пиролизом Ц. при 800° получают *циклопентадиен*, бромированием — 1,2-дибромциклопентан. Ц. получают дегидратацией циклопентанола с помощью H_2SO_4 или H_3PO_4 , действием спиртовой щелочи на бромциклопентан и др. способами.



Н. А. Шиллер.

ЦИКЛОПРОПАН — простейший циклоалкан C_3H_6 (I), трехчленный цикл к-рого отличается ненасыщен-ностью.



Установлено, что угол $H-C-H$ равен $118,2^\circ$, т. е. близок к тригональному (120°), а не к тетраэдрическому ($109^\circ 28'$). Каждый атом С в трех CH_2 -группах образует три гибридные sp^2 -валентности, оси к-рых расположены под углом 120° в плоскости (А), перпендикулярной плоскости цикла (Б) (рис. 1). Молекулярные ор-

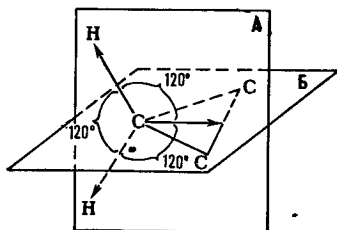


Рис. 1.

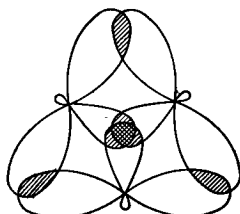


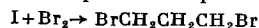
Рис. 2.

Соединения	брутто формула	Мол. в.	Т. пл., °С	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}
Циклопропан	C_3H_6	42,08	$-127,42$	$-32,8$	—	—
Фенилциклопропан	C_9H_{10}	118,19	—	173,6	1,5285	0,9317
Дифенилциклопропан (цис)	$C_{15}H_{14}$	194,29	36,0	79—80/37	1,5820	1,0289
Дифенилциклопропан (транс)	$C_{15}H_{14}$	194,29	—	130/4	1,5989	1,0341
Винилциклопропан	C_5H_8	68,13	—	143/4	1,4140	0,7197

биты Ц. образованы взаимным перекрытием p -орбит, оси к-рых лежат в плоскости кольца и гибридных sp^2 -орбит, идущих на связи между атомами С; их оси также лежат в плоскости кольца (рис. 2).

Физич. свойства нек-рых углеводородов ряда Ц. приведены в таблице.

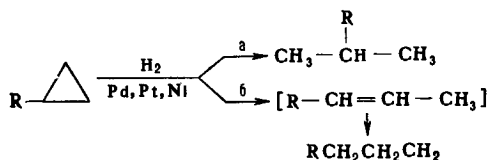
Ц. реагирует с хлором и с бромом не одинаково:



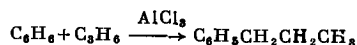
Водные р-ры галогеноводородных кислот вызывают разрыв цикла алкилциклопропанов:



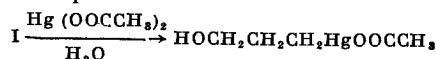
Гидрирование ведет к гидрогенолизу (а) и изомеризации с последующим гидрированием (б):



$AlCl_3$ обычно вызывает разрыв цикла с последующей полимеризацией. В присутствии $AlCl_3$ Ц. алкилирует бензол:



С солями ртути Ц. и его гомологи дают γ -меркурированные спирты:

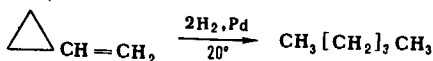


При высокой темп-ре гомологи Ц. изомеризуются в алкены:

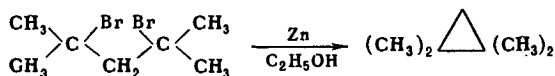


Большинство этих реакций подтверждает аналогию в свойствах триметиленового цикла и двойной связи; однако, в отличие от этиленовых углеводородов, углеводороды ряда Ц. почти не реагируют с водным р-ром $KMnO_4$ и с озоном (20°).

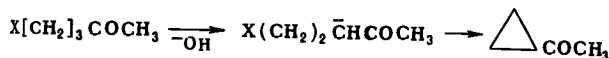
В нек-рых реакциях трехчленный цикл входит в сопряжение с ненасыщенной группировкой, напр. винилциклопропан гидрируется гораздо легче, чем Ц.



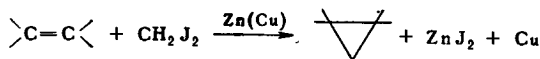
Ц. и его гомологи можно получать из 1,3-дигалогенопроизводных действием цинковой пыли:



или циклизацией γ -галогенозамещенных кетонов, нитрилов, сложных эфиров действием оснований, напр.:



присоединением карбенов к олефинам:

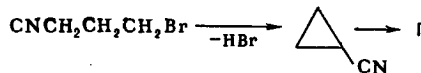


Ц. и углеводороды, содержащие его цикл, представляют теоретич. интерес, в особенности взаимные переходы 3- и 4-членных циклов через неклассич. карбокатионы. Скелет Ц. встречается в биологически активных природных соединениях (см. *Пиретрины*). Сам Ц. обладает наркотич. действием и применяется в хирургии как общий анестетик.

Лит.: Фогель Е., Усп. химии, 1961, 30, вып. 1, 92—141; Лукина М. Ю., там же, 1962, 31, вып. 8, 901—39.

С. Н. Буренко.

ЦИКЛОПРОПАНКАРБОНОВАЯ КИСЛОТА (три-метиленкарбонная кислота) $C_4H_6O_2$ (I), мол. вес 86,09 — кристаллы; т. пл. 18—19°; т. кип. 184°; d_4^{20} 1,0885; n_D^{20} 1,4390. Ц. к. умеренно растворима в горячей воде, растворима в спирте, эфире. Константа диссоциации $K = 1,44 \cdot 10^{-5}$ (25°). Производные Ц. к.: метиловый эфир, т. кип. 119°/764 мм; d_4^{20} 0,9848; $n_D^{19,1}$ 1,4144; этиловый эфир; т. кип. 134°; d_4^{15} 0,9608; n_D^{20} 1,4190; изобутиловый эфир, т. кип. 173—174°/761 мм; d_4^{15} 0,9972; хлорангидрид, т. кип. 120—122°; d_4^{20} 1,4158; амид, растворимый в спирте и эфире, т. пл. 125°; нитрил, бесцветная дымящая жидкость, т. кип. 135°; d_4^{20} 0,8946; n_D^{20} 1,4229. Получают Ц. к. из α -бромциклобутанона *Фаворского перегруппировкой*, омылением нитрила γ -броммасляной к-ты:

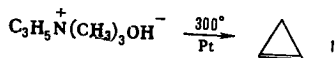


и др. способами.

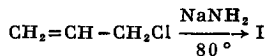
Лит.: Whitham G. H., Alicyclic chemistry, L., 1963.

Д. И. Кузнецов.

ЦИКЛОПРОПЕН C_3H_4 , мол. в. 40,06 — газ, т. кип. —36°. Ц. (I) впервые получен Н. Я. Демьяновым в 1932:

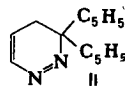


Описано получение Ц. из хлористого аллила



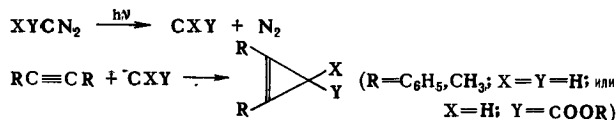
Химич. свойства Ц. определяются его сильно напряженным ненасыщенным циклом. Он весьма неустойчив и самопроизвольно полимеризуется даже при —78°. Его можно хранить либо в твердом состоянии при темп-ре жидкого азота, либо в виде разб. р-ра CCl_4 при —10°. Полимеризация Ц. происходит, по-видимому, по свободнорадикальному цепному механизму с образованием полициклопропана. При 300—400° Ц. изомеризуется в метилацетилен. В качестве диенофила он вступает в реакцию Дильса — Альдера с циклопентадиеном, легко присоединяет галогены по двойной связи и образует нестабильный комплекс с

$AgNO_3$. При действии дифенилдиазометана на Ц. образуется II.

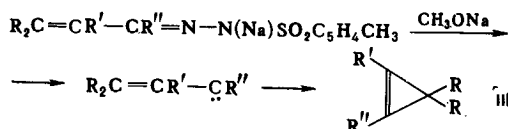


Замещенные Ц. являются несколько более стабильными соединениями, однако наибольшей стабильностью отличаются производные циклопропенилий-катиона и циклопропенона, что обусловлено образованием ароматической системы.

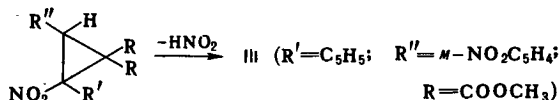
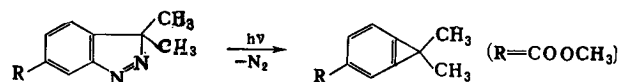
Общим синтетич. способом получения производных Ц. является каталитич. пиролиз или фотолиз алифатич. диазосоединений в присутствии диазамещенных ацетиленов. При этом промежуточно образующиеся карбены присоединяются к тройной $C \equiv C$ -связи с образованием трехчленного цикла:



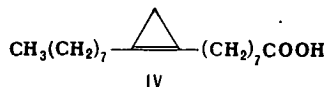
Другой метод синтеза состоит в действии щелочи на тозилгидразоны α , β -ненасыщенных альдегидов и кетонов:



Производные Ц. можно получать также фотолизом пиразолинов или введением двойной связи в циклопропановое кольцо:



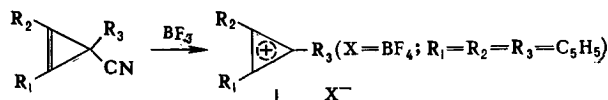
Из природных соединений Ц. известна в масле семян *Sterculia foetida*, стеркуловая к-та (IV) и др.



Лит.: Vogel E., Angew. Chem., 1960, 72, № 1, 4.

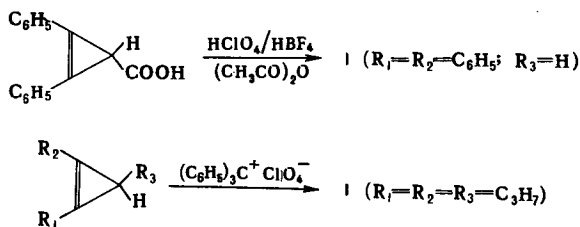
Ю. Л. Коршиков.

ЦИКЛОПРОПЕНИЛИЙ C_3H_3 — трехчленная бензоеидная ароматич. система — катион с двумя π -электронами, делокализованными в поле трех ядер углерода. Образование II. предполагалось при некоторых реакциях в газовой фазе, однако соли незамещенного Ц. пока не получены. Первые стабильное производное Ц. — соль 1,2,3-трифенилциклопропенилия I ($R_1=R_2=R_3=C_6H_5$) получена в 1957 из нитрила трифенилциклопропенкарбонной к-ты:



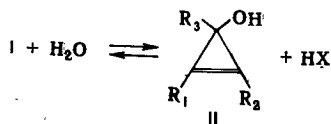
Известны стабильные производные Ц. с алкильными, арильными группами и другими заместителями (ОН, Cl, Br).

Все методы синтеза производных Ц. сводятся по существу к получению их из производных *циклопропена*; напр., декарбонилированием циклопропенкарбонных к-т или реакцией гидридного перемещения:



Строение солей Ц. и их ароматичность определяются их физич. и химич. свойствами. По данным рентгеноструктурного анализа, все связи в трехчленном цикле перхлората $\text{C}_3^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ выравнены и длина их (1.40 Å) равна длине связи C—C в фенильном кольце.

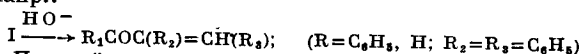
Все соли Ц. растворимы только в сильнополярных растворителях и нерастворимы в эфире, бензоле или хлороформе. В протонсодержащих растворителях устанавливается равновесие:



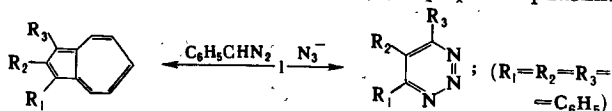
значение константы K_a характеризует влияние заместителей на стабильность катиона Ц.; последний лучше стабилизируется индуктивным эффектом алкильных групп, чем сопряжением с арильными заместителями, к-рые, напротив, сильнее стабилизируют ковалентный циклопропенон; pK_a нек-рых солей Ц. даны в таблице:

Заместители в I			pK_a
R_1	R_2	R_3	
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	H	2,7
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	7,2
C_6H_5	C_6H_5	H	-0,67
C_6H_5	C_6H_5	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	3,8
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	2,8
C_6H_5	C_6H_5	$n\text{-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4$	4,0
C_6H_5	$n\text{-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4$	$n\text{-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4$	5,2
$n\text{-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4$	$n\text{-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4$	$n\text{-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4$	6,4

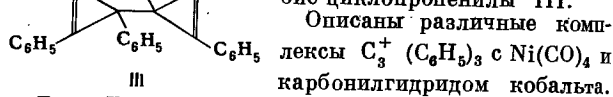
Циклопропенолы (II) не могут быть выделены, т. к. они алкилируются далее с образованием простых бис-циклопропениловых эфиров; кислотами они легко расщепляются до катионов Ц. В сильнощелочных средах происходит необратимое расщепление трехчленного цикла Ц. с образованием кетонов или альдегидов, напр.:



При действии нуклеофильных реагентов также происходит расщепление цикла, сопровождающееся различными перегруппировками. Напр., при реакции $\text{C}_3^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ с фенилдиазометаном получается трифенилазулен, а с азидом натрия—4,5,6-трифенилтриазин:



Восстановление $\text{C}_3^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ алюмогидридом лития дает трифенилциклопропен, а при действии цинковой пыли получаются замещенные бис-циклопропенилы III.



Описаны различные комплексы $\text{C}_3^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ с $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и карбонилгидридом кобальта.

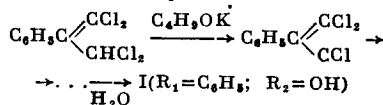
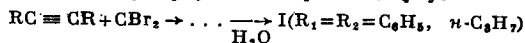
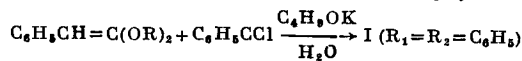
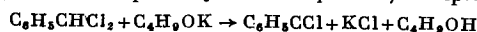
Лит.: Krebs A. W., Angew. Chem., 1965, 4, № 1, 10—22.

Ю. Д. Корешков.

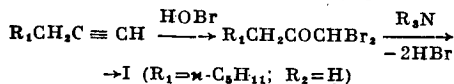
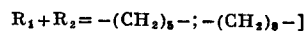
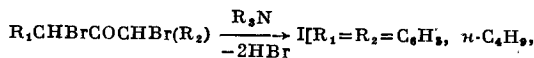
ЦИКЛОПРОПЕНОН $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}$ (I, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$) — простейший экзоциклич. кетон ряда *циклопропена*. В свободном виде не получен, известны стабильные производные Ц. с алифатич. и ароматич. радикалами. Впервые стабильный дифенилциклопропенон (I, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{C}_6\text{H}_5$, т. пл. 121—122°) получен в 1959. В таблице приведены темп-ры кипения нек-рых алифатич. производных Ц.

Заместители в циклопропеноне		Т. кип., °C/мм.
R_1	R_2	
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	66/0,3
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	H	40/2
CH_3	H	57/2
CH_3	CH_3	54—58/0,7
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	95—97/0,3

Одна из групп методов синтеза производных Ц. основана на использовании реакционной способности образующихся промежуточно карбенов, напр.:

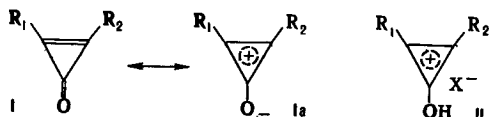


С помощью этих реакций доступны только дизамещенные Ц., причем выходы не превышают 10—30%. По другому методу (модификации *Фаворского реакции*) получают как дизамещенные, так и монозамещенные Ц. с высокими выходами:

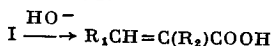


В ИК-спектрах производных Ц. наблюдаются две сильные полосы поглощения в области 1845—1865 cm^{-1} и 1620—1645 cm^{-1} , к-рые обусловлены карбонильной группой и двойной связью в трехчленном цикле. Необычное для кетонов положение этих полос, а также высокая стабильность производных Ц. объясняется значительным вкладом биополярной ароматич. структуры (Ia) производного циклопропенилий-катиона. Этот вклад проявляется, кроме того, в высокой полярности I [дипольный момент I ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{C}_6\text{H}_5$) составляет 5,08—5,3 D], в затрудненном образовании производных по карбонильной группе, а также в повышенной основности производных Ц. При действии сильных кислот производные Ц. образуют стабильные соли оксидциклопропенилий-катиона (II), причем

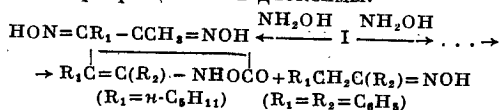
основность алкилзамещенных Ц. выше, чем фенилзамещенных.



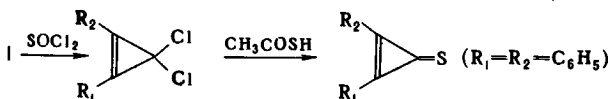
Действием слабых оснований (NaHCO_3), из этих солей можно выделить исходный Ц. Однако в сильнощелочных средах (10%-ная NaOH) происходит быстрое расщепление трехчленного цикла с образованием α , β -ненасыщенных к-т:



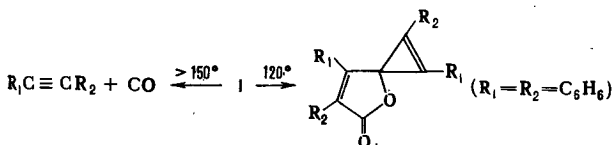
Соли циклопропенилий-катиона можно получить также при алкилировании производных Ц. по кислороду борфторидом триэтилоксида или действием на них реактива Гриньяра с последующим подкислением. С гидросиламином $\text{I}(\text{R}_1=\text{R}_2=\text{C}_6\text{H}_5)$ не образует оксима; при этом получается 3,4-дифенилизоксазолон и оксим дезоксибензоина; алкилзамещенные Ц. количественно превращаются в диоксими:



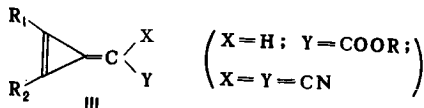
Карбонильный кислород в $\text{I}(\text{R}_1=\text{R}_2=\text{C}_6\text{H}_5)$ легко замещается атомами галогена при действии SOCl_2 оксалилхлорида и т. д.; однако соответствующий тиокетон может быть получен лишь обходным путем:



При нагревании производные Ц. отщепляют карбонильную группу в виде CO с образованием различных соединений в зависимости от темп-ры и строения исходного Ц.:



$\text{I}(\text{R}_1=\text{R}_2=\text{C}_6\text{H}_5)$ вступает в *Виттига реакцию* и способен к конденсации с динитрилом малоновой к-ты с образованием производных метиленициклопропена (III).

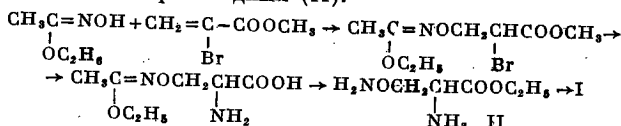


Каталитич. гидрирование $\text{I}(\text{R}_1=\text{R}_2=\text{C}_6\text{H}_5)$ дает дибензилкетон; известны некие π -комплексы I с карбонилами железа и никеля.

Лит.: K e e b s A. W., Angew. Chem., 1965, 4, № 1, 10—22.

ЦИКЛОСЕРИН (серомицин, оксамицин, ориентомицин) — антибиотик, продукт метаболизма *Streptomyces garryphalus*, *S. orchidaceus*, *S. lavendulae* и др. актиномицетов. Ц. — бесцветные кристаллы, т. пл. 154—155° (разл. из ацетона, метанола или этанола); $[\alpha]_D^{25} = +116^\circ$ ($C=1,2$ в воде); $\lambda_{\text{макс.}}$ 226 мкм, ϵ 4000, pK_a 4,4 и 7,3; хорошо растворим в воде, хуже — в ацетоне и низших спиртах и плохо — в других

органич. растворителях. С нитропруссидом натрия Ц. образует комплекс синего цвета, используемый для его количественного колориметрич. определения; с нингидрином Ц. дает желто-коричневое окрашивание, а с FeCl_3 — красное. Ц. устойчив в щелочной среде, тогда как его нейтральные и кислые р-ры быстро инактивируются. Антибактериальный спектр Ц. очень широк, но наиболее важна его высокая активность против микобактерий и особенно против вирулентных штаммов *Mycobacterium tuberculosis*. Так как Ц. относительно мало токсичен, его успешно используют в терапии тяжелых и хронич. форм туберкулеза легких, причем резистентность к нему у микроорганизмов вырабатывается медленно; поэтому Ц. оказывается эффективным и тогда, когда не действуют иные противотуберкулезные средства. Строение Ц., представляющего собой D-4-аминоизо-ксазолидон-3 (I), было подтверждено его синтезом многими способами, сделавшими Ц. доступным препаратом. В основе этих способов лежат две основные схемы построения 3-изоксазолидоновой системы: внутримолекулярное O-алкилирование β -замещенных пропионгидроксамовых к-т, напр. $\text{CICH}_2\text{CHCONHON}$, или внутримолекулярное N-ацилирование β -аминооксипропионовых к-т или их производных (II):

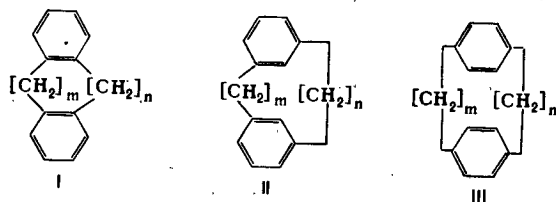


В основе активности Ц. лежит ингибирование им процессов азотистого обмена, катализируемых пиридоксальными ферментами путем высоко специфического необратимого взаимодействия с этими ферментами, механизм к-рого расшифрован вплоть до молекулярного уровня.

Лит.: Шемьякин М. М. [и др.], Химия антибиотиков, т. 2, 3 изд., М., 1961, с. 861.

ЦИКЛОТРИМЕТИЛЕНТРИНИТРОТРИАМИН — см. Гексоген.

ЦИКЛОФАНЫ — циклич. жирноароматич. углеводороды, молекулы к-рых содержат два бензольных кольца, соединенных двумя полиметиленовыми цепочками. Различают орто-(I), мета-(II) и пара-Ц. (III):



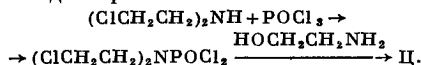
Для обозначения отдельных представителей перед названием Ц. указывают в квадратных скобках число метиленовых групп $[m]$ и $[n]$, напр. [2,3]-мета-циклофан, [6,6]-пара-циклофан и т. д.

Известны также Ц. с нафталиновыми и антраценовыми ядрами.

ЦИКЛОФОСФАН [эндоксан, N,N-ди-(2-хлорэтил)-N',O-пропиленовый эфир диамида фосфорной к-ты] $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P} \cdot \text{H}_2\text{O}$ мол. в. 279,12 — белый кристаллич. порошок; т. пл. 47—51°; легко растворим в спирте, хлороформе, бензоле, трудно — в воде, эфире. При кипячении Ц. со щелочью, подкислении HNO_3 и добавлении AgNO_3 выпадает белый осадок AgCl . Количественно Ц. определяют по Фольгарду после нагревания с водно-спиртовой щелочью.

В. Н. Фросин.

Ц. — один из азотистых ипритов — может быть получен след. образом:



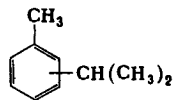
Ц. — цитостатич. препарат; применяют гл. обр. при лечении лимфосарком, множественной миеломы и др. форм карцином (рак легкого, молочной железы, мочевого пузыря и др.); в отличие от других азотистых ипритов, лучше переносится.

Лит.: Циклофосфан. Сб. статей, Рига, 1965; М а ш к о в с к и й М. Д., Лекарственные средства. (Дополнение к изданию 1960 г.), М., 1964. В. Г. Януцкий.

ЦИММЕРМАНА РЕАКЦИЯ — цветная реакция о-фталового альдегида с аминокислотами, проводимая в щелочной среде с последующим подкислением. Реакцию дают глицин, аланин, аспарагин, аргинин, цистин, триптофан и аммонийные соли. Окрашивание варьирует от красного до фиолетового; окрашенные продукты, образующиеся из глицина и триптофана и с солями аммония, извлекаются хлороформом, продукты реакции др. аминокислот в хлороформе не переходят. Реакция используется для количественного определения глицина, гл. обр. после выделения его из смеси аминокислот бумажной или колоночной хроматографией, а также для выявления пятен глицина на бумажных хроматограммах и обнаружения солей аммония. Предложена В. Циммерманом в 1930.

Лит.: Greenstein J. Ph., Winitz M., Chemistry of the amino acids, v. 3, N. Y., L., 1961, p. 1960; Zimmernann W., Horpe-Seyler's Z. physiol. Chem., 1930, 189, H. 1—2, 4. Л. И. Ливинич.

ЦИМОЛ (изопропилтолуол, метилизопропиленбензол) $C_{10}H_{14}$, мол. в. 134,21 — известны все три изомера: о-, м- и п-Ц.



Изомерные Ц. — бесцветные жидкости с ароматич. запахом, нерастворимы в воде, растворимы в органич. растворителях; они могут быть получены, напр., *Фитида* реакцией из бромистого изопропила и соответствующих бромтолуолов или алкилированием толуола пропиленом. Однако п- и м-Ц. обычно получают

обычно выделяют из эвкалиптового масла, в составе к-рого его содержится до 40%. Ц. находится также в др. эфирных маслах (розмариновом, полынном, питварного семени и др.); он может быть получен также дегидратацией 1,8-терпина. Ц. используют в медицине как антисептик. и отхаркивающее средство.

Структурный изомер Ц. — 1,4-цинеол менее распространен; бесцветная жидкость, т. пл. — 46°, т. кип. 172°; d_4^{20} 0,8986; n_D^{20} 1,4446.

В. Н. Фросин.

ЦИНЕРИНЫ — активные инсектициды, выделяемые из далматского ромашки — пиретрума (*Chrysanthemum cinerariifolium*), см. *Пиретрины*.

ЦИНК (Zincum) Zn — химич. элемент II гр. периодич. системы Менделеева, п. н. 30, ат. в. 65,37. Известно 5 стабильных изотопов — Zn^{64} , Zn^{66} , Zn^{67} , Zn^{68} и Zn^{70} , средняя относительная распространенность к-рых составляет соответственно: 48,89%, 27,81%, 4,11%, 18,57% и 0,62%. Важнейшим из 9 радиоактивных изотопов Ц. является Zn^{65} ($T_{1/2}$ = 245 дней); этот изотоп получают в пром-сти для исследовательских целей. Изотопы Zn^{72} ($T_{1/2}$ = 46,5 час.) и Zn^{73} ($T_{1/2}$ = 2 мин.) образуются в результате бомбардировки урана медленными нейтронами. Сечение захвата тепловых нейтронов атомом Ц. 1,06 барн. Конфигурация внешних электронов атома $4s^2$. Энергии ионизации (в эв): $Zn^0 \rightarrow Zn^+ \rightarrow Zn^{2+} \rightarrow Zn^{3+}$ соответственно равны 9,391; 17,96; 39,70.

Ц., как составляющая латуни, использовался еще 2000 лет назад. Старинный метод получения латуни состоял в нагреве куска меди с каламином (старое название карбоната Ц.) и углем. Искусство выплавки Ц., как такового, возникло в Индии, затем перешло в Китай, а оттуда было вывезено в Европу португальцами. Промышленное произ-во Ц. было начато в Европе в 17 в.

Ц. широко распространен в природе и встречается в небольших количествах почти во всех породах вулканич. происхождения, его содержание в земной коре составляет $1,5 \cdot 10^{-3}$ вес. %. Главный минерал Ц. — с ф а л е р и т (цинковая обманка), ZnS , кубич. системы, входит в состав многих сульфидных комплексных руд. Известна и гексагональная разновидность ZnS — ю р т ц и т, но в природе она встречается редко (см. *Цинка сульфид*). Сфалерит имеет смолянистый оттенок, цвет его изменяется от рыжеватого-коричневого до черного и зависит в основном от содержания железа в кристаллич. решетке (кристаллы чистого ZnS , полученного искусственно, бесцветны). Минерал с соотношением Fe : Zn от 1 : 5 и выше известен под названием марматит. Обычным спутником Ц. является также кадмий; содержание его в сфалерите составляет 0,1—0,3%, другие ценные примеси — германий, галлий, индий. Цинковые минералы, как правило, ассоциированы со свинцовыми, иногда — с медными (Урал).

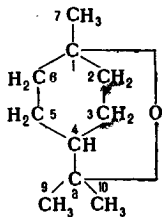
Почти все другие формы минералов Ц. можно считать продуктами постепенного окисления сульфида: ZnO (цинкит), $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (госларит), $ZnCO_3$ (смитсонит), $H_2Zn_2SiO_5$ (каламин). Крупные месторождения цинковых руд в СССР имеются на Алтае, Сев. Кавказе и др. р-нах; за рубежом — в США (Миссури, Оклахома, Канзас, Теннесси и др.), Австралии, Польше и др. странах.

Физические и химические свойства. Ц. — голубовато-серебристый блестящий металл средней твердости. При хранении на воздухе тускнеет благодаря образованию тонкого, но плотного слоя окисла, к-рый защищает металл от дальнейшего окисления. Ц. кристаллизуется в гексагональной решетке с параметрами $a = 2,6594 \text{ \AA}$, $c = 4,9370 \text{ \AA}$. Атомный радиус 1,37, ионный радиус Zn^{2+} 0,83. Плотн. твердого Ц. 7,133 (20°), жидкого 6,66 (419,5°); 6,59 (500°); 6,50 (600°);

из природных источников (терпенов, камфары и др.); так, п-Ц. получают нагреванием камфары с P_2O_5 , пиролизом α -пинена, дегидрогенизацией (на Pt или Ni при 300—400°) лимонена, кипячением цитраля в ледяной уксусной к-те; п-Ц. содержится также в сульфитном скипидаре и нек-рых эфирных маслах (тимьяном, эвкалиптовом и др.). м-Ц. может быть получен нагреванием фенхилового спирта с P_2O_5 , пиролизом канифоли и др. способами; п- и м-Ц. можно превратить в терпены; так, восстановление п-Ц. приводит к п-ментану и т. д. п-Ц. используют как растворитель и сырье в химич. пром-сти.

В. Н. Фросин.

ЦИНЕОЛ (1,8-цинеол, 1,8-эпокси-п-ментан, эвкалиптол) $C_{10}H_{18}O$, мол. в. 154,24 — бесцветная маслянистая жидкость с камфарным запахом; т. пл. 1°, т. кип. 176—177°; d_4^{20} 0,9267, n_D^{20} 1,45839; плохо растворим в воде, растворим в органич. растворителях. Ц. — простой эфир *цис*-терпина; он легко образует соли окисления (с HCl, H_3PO_3 и др.); при нагревании с разб. H_2SO_4 Ц. превращается в 1,8-терпингидрат. Ц.



6,40 (800°). Т. пл. 419,5°, т. кип. $906 \pm 1^\circ$; теплота плавления 24,09 кал/г, теплота испарения 423 ± 4 кал/г. Давление пара Ц. (мм рт. ст.): 28 (650°); 60 (700°); 240 (800°); 717 (900°); 760 (906° — точка кипения); 975 (1426°). Уд. теплоемкость (кал/г·град.) твердого Ц. 6,07 (20°); 6,25 (100°); 6,48 (200°), жидкого 7,50 (419,5°—906°).

Термич. коэф. линейного расширения $39,7 \cdot 10^{-6}$ (20—250°) и $60 \cdot 10^{-6}$ (500—600°). Теплопроводность (кал/см·град·сек): 0,265 (20°); 0,115 (419,5—800°). Уд. электросопротивление (мком·см): 5,9 (20°); 8,2 (100°); 11,0 (200°); 13,7 (300°); 16,5 (400°); 37,4 (419°, жидк.); 36,8 (500°); 36,3 (600°); 36,7 (800°). Уд. электросопротивление монокристаллич. образца Ц. вдоль оси С 6,16, перпендикулярно ей 5,89 мком·см при 20°. Темп-ра перехода в сверхпроводящее состояние $0,84 \pm 0,05^\circ$ К. Ц. диамагнитен, его уд. магнитная восприимчивость $-0,15 \cdot 10^{-6}$. Твердость Ц. по шкале Мооса ок. 2,5, по Бринеллю 40—50 кг/мм²; твердость, как и другие механич. свойства, сильно зависят как от чистоты металла, так и способа обработки образца. Все примеси, исключая свинец, повышают твердость Ц. Металл высокой чистоты пластичен и его можно прокатывать в листы и тонкую фольгу. Металл технич. чистоты на холоду не пластичен, но при нагреве до 100—250° становится таковым. Модуль упругости 8000—10000 кг/мм², предел прочности 20—25 кг/мм², относительное удлинение 40—50%, предел текучести 7,5 кг/мм². Поверхностное натяжение (дин/см): 780 (419,5°); 778 (500°); 764 (600°); 754 (670°).

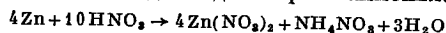
Нормальный электродный потенциал Ц. — 0,7618 в. электрохимич. эквивалент 0,3388 мг/кулон (1,2200 а/а·час). Перенапряжение водорода на Ц. составляет 0,75 в. Поскольку Ц. имеет более высокий отрицательный потенциал, чем железо, то при контакте обоих металлов в коррозионной среде разрушается Ц. Поэтому Ц. предпочтительнее для защиты сталей, чем, напр., олово (т. к. при наличии отверстия в оловянной пленке в присутствии коррозионной среды будет разрушаться сталь). Поврежденная цинковая пленка продолжает защищать сталь даже на расстояниях нескольких миллиметров. Ц. растворяется в минеральных к-тах, причем скорость растворения возрастает в ряду кислот: серная, соляная, азотная. Чем меньше содержание в Ц. благородных примесей, тем медленнее он подвергается коррозии, растворению. Ц. растворяется также в сильных щелочах и аммиаке. Ц. не разрушается под воздействием сухого воздуха при комнатной темп-ре, но начиная с 225° скорость окисления быстро возрастает.

В атмосфере влажного воздуха, особенно в присутствии CO₂ или SO₂, Ц. разрушается уже при комнатной темп-ре. Конечным продуктом атмосферной коррозии Ц. является основной гидрокарбонат с различным соотношением ZnO : CO₂ : H₂O. При достаточном нагревании на воздухе Ц. сгорает голубоватым пламенем, образуя ZnO (см. Цинка окись). Цинковая пыль пирофорна. Сухие фтор, хлор и бром не взаимодействуют с Ц. на холоду, но в присутствии паров воды Ц. может воспламениться с образованием соответствующего галогенида (см. Цинка галогениды). Смесь цинкового порошка с серой при нагреве реагирует со взрывом. Когда сера взаимодействует с расплавленным Ц., на поверхности последнего образуется пленка ZnS, препятствующая реакции (см. Цинка сульфид). В этом случае бурное горение происходит лишь когда Ц. начинает кипеть.

Гидрид Ц. белого цвета, отвечающий составу ZnH₂ (вещество сильно полимеризовано), получен действием LiAlH₄ на др. соединения Ц.; при нагревании разлагается на Zn и H₂ (см. Гидриды). Черный нитрид Zn₃N₂ может быть получен нагреванием цинковой пыли до 600° в токе аммиака и др. способами;

соединение устойчиво на воздухе до 700—750°, водой разлагается сравнительно медленно (см. Нитриды). Карбид (ацетилид) Ц. ZnC₂ образуется при нагревании цинка в токе ацетилена; разлагается водой и разб. к-тами (см. Карбиды).

Ц. — сильный восстановитель, он способен смещать многие 2-валентные металлы (Mg, Mn, Fe, Ni, Cu, Cd) в их солях. На реакции Ц. с ионом меди основана работа элемента Даниэля; выделением кадмия из р-ров цинком (цементация) широко пользуются при получении кадмия. В азотной к-те Ц. образует не только нитрат, но и восстанавливает ион азота до окисла, элемента и даже до нитрата аммония:



В своих соединениях Ц. 2-валентен. Ион Zn²⁺ бесцветен и может существовать в нейтральных и кислых р-рах. В процессе нейтрализации кислого р-ра при pH ок. 6,0 осаждается гидроокись Zn(OH)₂, амфотерная с преобладанием основных свойств. В избытке щелочи гидроокись снова растворяется с образованием цинкатов — ионов HZnO₂⁻ и ZnO₂²⁻.

Однако образование цинкатов связано, по-видимому, не только с замещением водорода в Zn(OH)₂ металлом, но и с присоединением к молекуле гидроокиси ионов OH⁻. Нек-рые из образующихся т. обр. цинкатов, напр. Na[Zn(OH)₃], Na₂[Zn(OH)₄], Ba₂[Zn(OH)₆], были выделены и в твердом состоянии. Значительно большее число цинкатов может быть получено сплавлением ZnO с окислами др. металлов; полученные этим путем цинкаты в воде практически нерастворимы. Помимо сильных щелочей, Zn(OH)₂ растворяется в NH₄OH, что обусловлено образованием комплекса [Zn(NH₃)₄]²⁺, характеризующегося константой нестойкости 3·10⁻¹⁰.

Большинство солей Ц. бесцветно и хорошо растворимо в воде. К числу труднорастворимых относятся: фторид, карбонат, сульфид, фосфат, оксалат, цианид, силикат. В р-ре соли Ц. гидролизуются. Наиболее важная в технике соль Ц. — цинковый купорос ZnSO₄·7H₂O (см. Цинка сульфат). Хорошо растворимый в воде нитрат Ц. выделяется из водных р-ров в виде кристаллогидрата Zn(NO₃)₂·6H₂O. Ц. склонен к комплексообразованию. Так, напр., крепкие р-ры галогенидов Ц. имеют кислую реакцию вследствие образования комплексных кислот H[ZnHal₂O] или H₂[ZnHal₂(OH)₂]. Цианид Zn(CN)₂ с цианидами др. металлов образует комплексный ион [Zn(CN)₄]²⁻.

Аналитическое определение. При проведении качественного анализа Ц. как элемент III аналитич. группы осаждают сероводородом, осадок обрабатывают 1,5 н. HCl. Нерастворимый материал, содержащий Ni, Co, отфильтровывают, а раствор обрабатывают NH₄OH с целью осаждения железа, алюминия и хрома. Остаток слегка подкисляют H₂SO₄, затем добавляют NaOH и щелочной раствор фильтруют для отделения марганца; в фильтрате Ц. осаждают сероводородом. Ц. можно обнаружить также спектральным методом.

Количественный анализ содержащих Ц. материалов может быть выполнен спектрографически, полярографически или мокрым химич. методом. Ц. дает постоянные, хорошо различимые линии длиной 2138,50 Å и 2025,51 Å, поэтому спектрография. анализ легко выполнить. Во многих электролитах Ц. дает четкую волну, его можно определять полярографически как в кислой, так и в щелочной среде, однако необходимо предварительное химич. выделение из р-ра большинства металлич. ионов. При мокром анализе нет удобного и легкого метода отделения Ц. от большинства других элементов и поэтому, если материал содержит много элементов, необходима многостадийная подготовка р-ра. Если, однако, нужно проанализировать

относительно чистые соединения или сплавы Ц., процедура может быть значительно упрощена.

Пробы цинкосодержащих материалов растворяются обычно в соляной, азотной к-тах или в их смеси. Как и в случае качественного анализа, для количественного определения Ц. после отделения металлов-примесей его осаждают в виде сульфида. Заканчивается анализ либо титрованием р-ра ферроцианидом натрия, либо весовым методом, причем наиболее точный результат получается, если Ц. осаждают в виде фосфата. Для определения малых количеств Ц. можно осадить ферроцианидом с последующим нефелометрированием. Колориметрич. метод основывается на экстракции дитизоната Ц. из слегка щелочных р-ров хлороформом, экстракт затем фотометрируют на длине волны 5350А.

Получение. Для предварительного обогащения цинковых руд, содержащих обычно 1—3% металла, применяется селективная флотация. Однако чисто цинковых руд в природе почти не встречается и, как правило, перерабатываются руды полиметаллические. Полученные при этом цинковые концентраты содержат 48—58% Zn, 1—2% Pb, до 2% Cu, 5—10% Fe и ок. 30% S. Одновременно получают пиритные, медные и свинцовые концентраты. В случае очень тесного прорастания минералов при флотации они разделяются плохо и получают концентраты низкого качества. В частности, с этой точки зрения сложную проблему представляют полиметаллич. руды Урала и Алтая.

Первым промышленным способом получения металлич. Ц. был пирометаллургический, основанный на восстановлении углем окисленной или предварительно обожженной руды в ретортах. При этом окис Ц. восстанавливалась до металла, к-рый удалялся из реторты в виде паров и переходил в жидкость в конденсаторе. Этот способ в различных его видоизменениях до сих пор широко используется. Начиная с 1915 нашел применение способ извлечения Ц. электролизом сульфатных его р-ров.

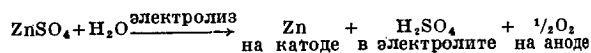
В настоящее время половина мирового производства Ц. основана на гидрометаллургическом, половина — на пирометаллургич. способах.

Переработка концентратов в обоих случаях начинается с обжига. На пирометаллургич. заводе обжиг совмещают с агломерацией, добываясь, чтобы шихта для последующей дистилляции была кусковой и газопроницаемой, и процесс ведут путем продувания воздуха через слой концентрата, при этом развивается темп-ра до 1200—1300°. В гидрометаллургич. произ-ве при обжиге стремятся избежать комкообразования и процесс на всех современных заводах ведут в кипящем слое или во взвешенном состоянии. При обжиге получаются газы, содержащие 4—6% SO₂, к-рые обычно направляют на произ-во серной к-ты.

Дистилляцию Ц. ведут нагревом до 1250—1350° смеси обожженного концентрата с коксом. Ц. при этом восстанавливается и испаряется; пары Ц. в смеси с окисью углерода направляются в конденсатор, в к-ром при темп-ре 450—500° образуется жидкий Ц. Часть паров, не успевшая сконденсироваться, улавливается в виде цинковой пыли или пусыеры. При старом дистилляционном способе применялись печи с небольшими горизонтальными ретортами, вмещающими ок. 300—400 кг шихты. Сейчас все шире применяются новые процессы — вертикальные реторты, шахтные электропечи, шахтные печи на воздушном дутье, с производительностью до 100 т в сутки.

Ц., полученный дистилляционным способом, содержит от 1 до 3% примесей и подвергается рафинированию сначала ликвацией (от свинца и железа), затем ректификацией (от свинца, кадмия, меди, мышьяка и др. примесей). После ректификации металл содержит 99,995% Ц.

При гидрометаллургич. производстве Ц. обожженные концентраты обрабатывают горячим р-ром серной к-ты в чанах с механич. или пневматич. перемешиванием. В раствор, помимо Ц., переходят также и другие примеси, поэтому сульфатный р-р подвергают очистке частичным гидролизом с окислением (от железа и мышьяка) цинковой пылью (от меди и кадмия) и ксантогенатом или альфа-нитрозо-бета-нафтолом (от кобальта). Очищенный р-р подвергается электролизу и Ц. осаждается по реакции:



Электролизная ванна футеруется свинцом или внипластом; аноды готовят из сплава свинца с 1% Ag, катоды — из алюминиевых листов. Рабочая темп-ра 30—36°, и для ее поддержания электролит приходится охлаждать. Удаление Ц. с катодов (сдирку) производят вручную один раз в сутки. Для облегчения сдирки в электролит добавляют соли сурьмы. Листы катодного Ц. переплавляют в индукционных печах под слоем нашатыря; металл разливают в чушки.

Применение. Наиболее важной областью применения Ц. является защита стали от коррозии, на что расходуется 40% мирового произ-ва Ц. Цинкование ведут либо электролитически, либо горячей гальванизацией, когда изделие погружают в ванну с расплавленным Ц. Последний способ покрытия основан на том, что жидкий Ц. легко образует сплавы с железом, быстро растворяя его даже при невысоких темп-рах.

Другой крупной областью применения Ц. является изготовление сплавов, особенно для литья под давлением (см. *Цинка сплавы*). Ц. с медью образует важную группу сплавов, известную под названием латуни. Варьируя соотношение цинк — медь, можно получить сплавы с широкой гаммой свойств (см. *Меди сплавы*). Ц. может быть прокатан в листы и в таком виде используется как конструкционный материал, а также для изготовления банок сухих элементов.

Широкое применение в металлургич. и химич. пром-сти находит цинковая пыль. Ею осаждают из сульфатных р-ров кадмий, медь и редкие элементы, из цианидных — золото. Цинковая пыль используется при произ-ве гидросульфата натрия и в аналитич. химии.

Техника безопасности. Элементарный Ц. не ядовит. Однако при нагреве металл окисляется в парах с образованием тонкодисперсной окиси Ц., вдыхание к-рой может вызвать легкое заболевание, известное под названием «цинковая лихорадка». Несвежеполученная окись Ц. безвредна. Продолжительный прием солей Ц. в небольших дозах не действует на человека.

Лит.: Основы металлургии, т. 2, М., 1962; Лоскутов Ф. М., Металлургия свинца и цинка, М., 1956; Melior, v. 4, L.—N. Y.—Toronto, 1946, то же, v. 4, 1952; Gmelin, 8. Aufl., Syst.—Num. 32, Zink, B., 1924, Nachdruck, 1957. В. М. Андреев.

ЦИНКА ГАЛОГЕНИДЫ — соединения цинка с галогенами ZnX₂. Бесцветные кристаллич. вещества; хорошо растворимы в воде и чрезвычайно гигроскопичны, на воздухе быстро распыляются (за исключением труднорастворимого ZnF₂). Нек-рые физич. свойства Ц. г. приведены в таблице:

Галогенид	Плотн., г/см ³	Т. пл., °C	Т. кип., °C	ΔH ₂₉₈ [°]
ZnF ₂	4.8	872	1500	—187.9 (aq)
ZnCl ₂	2.9	318	732	—99.40
ZnBr ₂	4.2	394	650	—78.17
ZnI ₂	4.7	446	624	—49.98

Ниже приведены значения растворимости Ц. г. воде (вес. %):

Галогенид	0°	18°	60°	100°
ZnF ₂	77,4	16,0 (г/л)	83,0	86,0
ZnCl ₂	77,4	79,8 (20°)	86,08	87,05
ZnBr ₂	79,55	81,46	86,08	87,05
ZnI ₂	81,11	81,20	82,37	83,62

Тенденция к образованию комплексов с галогенидами др. металлов возрастает по ряду $ZnJ_2 \rightarrow ZnBr_2 \rightarrow ZnCl_2$; однако для ZnF_2 комплексобразование не характерно. Образующиеся комплексные соли отвечают общим формулам от $Me[ZnX_2]$ до $Me_4[ZnX_6]$, где Me — одновалентный металл. Наиболее разнообразное и обширное практическое применение находят $ZnCl_2$.

Цинка хлорид трудно получить в безводном состоянии, он обычно содержит ок. 5% воды и основного хлорида. Давление пара (мм рт.ст.): 1(428°), 10(508°), 100(648°). Хлорид цинка получают несколькими методами. При нагревании обожженного концентрата с поваренной солью можно хлористый цинк отгонять и улавливать в виде пыли. Другой метод — растворение окиси цинка или металлического цинка в соляной к-те с последующим упариванием. Используется для антисептирования древесины, в гальваностегии, при травлении металлов, в химич. синтезе как обезвоживающий агент.

Цинка аммония хлорид (хлороцинкат аммония) $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$ образует при кристаллизации белые пластины, плотн. 1,8. Хорошо растворяется в воде. Используется в качестве флюса при пайке, сварке и в гальваностегии.

В. М. Андреев.

ЦИНКА ОКИСЬ ZnO — соединение цинка с кислородом. Бесцветные гексагональные кристаллы, $a=3,243 \text{ \AA}$, $c=5,195 \text{ \AA}$, показатели преломления 2,008 и 2,029, плотн. 5,7; сублимирует при 1800°. Теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -87,17 \text{ ккал/моль}$. В воде растворима очень мало — 0,00016 г/100 г воды при 20°. Легко растворяется в кислотах с образованием соответствующих солей Zn^{2+} . Амфотерная — растворяется в избытке щелочей и аммиака с образованием цинкатов, напр. K_2ZnO_2 . Ц. о. химически очень устойчива. При прокаливании желтеет, при охлаждении принимает прежний цвет.

В природе ZnO встречается в виде минерала цинкита (красная цинковая руда), единственное промышленное месторождение к-рой известно в США. В промышленности ZnO получают различными методами. Если обожженный цинковый концентрат в смеси с коксом продувать воздухом при 1200°, то цинк восстанавливается, испаряется и над слоем шихты окисляется снова; пыль улавливается в тканевых фильтрах или электрофильтрах. Другой способ — испарение металлического цинка в реторте и сжигание паров в специальной камере. Получение ZnO осложняется очень жесткими требованиями к крупности и форме зерен и к цвету порошка, поскольку она широко используется как белый пигмент и как наполнитель в резиновой пром-сти. ZnO применяют также в косметике и в медицине (в виде мазей, паст и присыпок при кожных заболеваниях).

Ц. о. ядовита. В производственных условиях встречается везде, где цинк нагрет выше темп-ры плавления (419,5°). Вдыхание ZnO вызывает т. наз. литейную лихорадку, выражающуюся в ознобе, головной боли, тошноте, кашле. Предельно допустимая норма ZnO в воздухе — 0,005 мг/л.

В. М. Андреев.

ЦИНКА СПЛАВЫ — сплавы на основе цинка. Широкое промышленное использование имеют Ц. с.

с Al, Cu и Mg. Наличие в Ц. с. Sn, Pb и Cd резко ухудшает свойства Ц. с., так как эти металлы образуют с цинком легкоплавкие эвтектики, располагающиеся по границам зерен. Присутствие даже небольших количеств железа приводит к значительному повышению твердости и хрупкости Ц. с. и затрудняет их обработку. В высококачественных Ц. с. примеси Sn, Pb, Cd и Fe не должны превосходить соответственно: 0,005%, 0,01%, 0,005% и 0,1%. Состав и свойства главных деформируемых Ц. с. приведены в табл. 1.

Таблица 1. Состав (вес. %, остальное Zn) и свойства деформируемых цинковых сплавов *

Марка сплава	Al	Cu	Mg	σ_s , кг/мм ²	δ , %	ψ , %	НВ, кг/мм ²
ЦАМ 0,2-4	0,2	4	—	30-36	25-30	60-70	80-90
ЦАМ 2-5	2	5	—	40	9-11	—	100-105
ЦАМ 4-1	4	1	0,03	36-40	8-10	50-54	85-95
ЦАМ 10-2	10	2	0,03	35-45	15-20	45-60	95-100
ЦАМ 10-5	10	5	0,03	30-40	15-20	—	95-100
ЦА 15	15	—	0,05	44-48	5-8	—	105-115
ЦМ 1	—	1	—	30	20	—	50

* σ_s — временное сопротивление, δ — удлинение перед разрывом, ψ — сужение в шейке перед разрывом. НВ — твердость по Бринеллю.

Из литейных Ц. с. наибольшее распространение имеет сплав Zn с 4% Al, 3% Cu и 0,1% Mg. Он имеет наиболее высокие механич. свойства ($\sigma_s=32-38 \text{ кг/мм}^2$, $\delta=2-2,5\%$, $НВ=120 \text{ кг/мм}^2$) и лучшие литейные качества по сравнению с другими Ц. с.

К числу наиболее распространенных антифрикционных Ц. с. относятся ЦАМ 10-5 (10% Al и 5% Cu) и ЦАМ 5-10 (5% Al, 10% Cu и 0,05% Mg). Эти сплавы обладают весьма малым коэфф. трения по стали и высокой износостойкостью. В последние годы Ц. с. находят широкое применение в полиграфич. пром-сти для отливки шрифтов ручного и машинного набора, линотипов и монотипов. Состав типографских Ц. с. приведен в табл. 2.

Таблица 2. Состав типографских цинковых сплавов (вес. %, остальное Zn)

Марка сплава	Al	Cu	Mg
ЦШ 1 ^a	3,5-4,5	0,06-1,0	0,02-0,06
Сплав № 3 ^b	2,2-3,0	—	1,2-1,6
Сплав № 5 ^b	6,5-7,5	3,5-4,5	—
Сплав № 6 ^a	4,0	—	2,0
Сплав № 7 ^a	5,0	4,0	2,0

^a Для шрифтов ручного набора. ^b Для шрифтов машинного набора. ^a Для линотипа и монотипа.

Лит.: Мальцев М. В., Барсукова Т. А., Борин Ф. А., Металлография цветных металлов и сплавов, М., 1960; Лившиц Б. Г., Металлография, М., 1963.

В. И. Листман.

ЦИНКА СУЛЬФАТ (сернокислый цинк) $ZnSO_4$ — бесцветные орторомбич. кристаллы, $a=6,731 \text{ \AA}$, $b=8,581 \text{ \AA}$, $c=4,760 \text{ \AA}$, плотн. 3,74. Теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -233,8 \text{ ккал/моль}$. Из водных р-ров Ц. с. кристаллизуется в пределах от $-5,8^\circ$ (криогидратная точка, 27,87% $ZnSO_4$) до $38,8^\circ$ в виде бесцветных ромбич. кристаллов, цинкового купороса $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. В пределах от $38,8^\circ$ до 70° кристаллизуется $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$, выше 70° — $ZnSO_4 \cdot H_2O$. Моногидрат обезвоживается при 238° . Растворимость $ZnSO_4$ в воде (в %): 29,4 (0°), 36,7 (25°), 40,9 (75°), 37,7 (99°). Водные р-ры $ZnSO_4$, не содержащие свободной к-ты, иногда мутнеют вследствие выделения

осадка основного сульфата $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В системе $\text{ZnSO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 20° и общей концентрации сульфата и кислоты 0,25—0,5 моль/л образуются комплексные ионы $[\text{Zn}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$.

Разложение Ц. с. в струе сухого воздуха наблюдается уже при 600° и идет с образованием промежуточного продукта $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{ZnO}$. Интенсивное разложение с образованием ZnO и SO_2 идет при 800—900°. Получают Ц. с. упариванием очищенных нейтральных р-ров попутно с произ-вом металлич. цинка. Наиболее важной областью применения Ц. с. является произ-во вискозы. Ц. с. используют также в виде микроудобрений для повышения урожайности трав. Другие применения — флотореагент; произ-во глазурей, защита древесины от гниения.

В. М. Андреев.

ЦИНКА СУЛЬФИД ZnS — соединение цинка с серой. Кристаллизуется в двух модификациях: гексагональной (в ю р т ц и т) с периодами решетк $a=3,811 \text{ \AA}$, $c=234 \text{ \AA}$, плотн. 3,98—4,08 и показателями преломления 2,356 и 2,378 и кубической (с ф а л е р и т), $a=5,43 \text{ \AA}$, плотн. 4,092, показатель преломления 2,638. При высокой темп-ре (1020°) кубич. модификация переходит в гексагональную. Стандартная теплота образования ΔH_{298}° (в ю р т ц и т) = $-45,3 \text{ ккал/моль}$, ΔH_{298}° (сфалерит) = $-48,5 \text{ ккал/моль}$. При обычном давлении ZnS не плавится, но с другими сульфидными (Cu_2S , FeS , PbS) образует легкоплавкие штейны. Под давлением 150 атм плавится при 1850°. При нагревании до 1185° возгоняется. В присутствии восстановителей наряду с сублимацией имеет место восстановление ZnS . В воде ZnS нерастворим, но растворяется в кислотах с образованием сероводорода. Во влажном воздухе (а также в виде водной суспензии) медленно окисляется до сульфата.

Сфалерит (цинковая обманка) — важнейший минерал цинка, служащий основным сырьем для его получения. Кроме того, ZnS непосредственно используется в произ-ве красок (лилопона, см. *Пигменты*), к-рые благодаря высокому показателю преломления обладают хорошей кроющей способностью и нетоксичны. ZnS , легированный медью или серебром, обладает люминесцентными свойствами и в смеси с CdS широко применяется для изготовления телевизионных трубок и экранов.

В. М. Андреев.

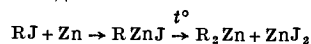
ЦИНКОВАЯ ЗЕЛЕНЬ — см. *Пигменты*.

ЦИНКОВЫЕ БЕЛИЛА — см. *Пигменты*.

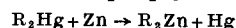
ЦИНКОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ — известны двух типов, полиые R_2Zn и смешанные RZnX , где R—органич. радикал, X—анион, обычно галоген; открыты Франклендом (1849). Ц. с. очень чувствительны к кислороду и влаге, низшие R_2Zn самовоспламеняются на воздухе. Диалкильные производные представляют собой подвижные неполярные жидкости с высоким давлением пара. В отличие от органич. производных Be и Mg, Ц. с. не ассоциированы; молекулы R_2Zn линейны, по данным ИК-спектров в $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ наблюдается свободное вращение CH_3 -групп; колебаниям связи C—Zn соответствуют полосы поглощения при 504 и 615 см^{-1} . Диэтилцинк обладает незначительной уд. электропроводностью: $2 \cdot 10^{-11} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ (20°). Физич. константы нек-рых Ц. с. приведены в таблице:

Название	Формула	Т. пл., °C	Т. кип., °C
Диметилцинк	$(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$	-29,2	-44
Диэтилцинк	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$	-33,8	116,8
Ди-н-пропилцинк	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Zn}$	-84	139,4
Дивинилцинк	$(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Zn}$	—	32/22 мм
Дифенилцинк	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Zn}$	107	280—285 (с разл.)

Полные Ц. с. получают термич. диспропорционированием алкилцинкиодидов, к-рые легко образуются реакцией Zn с иодистыми алкилами:

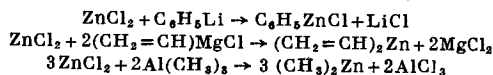


Небольшие количества R_2Zn удобно получать нагреванием диалкил- или диарилртути с Zn :

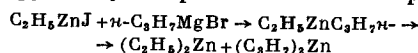


или алкилированием безводного ZnCl_2 органич. производными активных металлов (Li, Mg, Al).

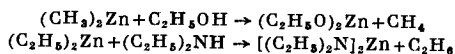
В зависимости от соотношения реагентов можно получать Ц. с. различной степени замещения:



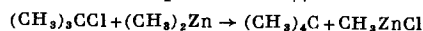
При взаимодействии алкилцинкгалогенидов с реактивами Гриньяра можно получить несимметричные Ц. с. Такие Ц. с. неустойчивы и медленно диспропорционируются уже при комнатной темп-ре:



По химич. свойствам Ц. с. во многом напоминают магнийорганические соединения, хотя последние значительно более активны. Так, в отличие от реактивов Гриньяра, Ц. с. не реагируют в обычных условиях с CO_2 . Соединения, содержащие подвижный атом водорода, реагируют с Ц. с. с выделением углеводорода, напр.:



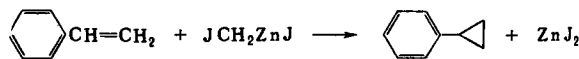
С третичными алкилгалогенидами R_2Zn вступают в *Вюрца реакцию*, причем выходы углеводородов выше, чем в случае магнийорганич. соединений:



С хлорангидридами карбоновых к-т Ц. с. образуют кетоны:

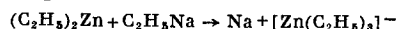


С нитрилами и сложными эфирами Ц. с. реагируют настолько медленно, что практически их не затрагивают. Карбонильные соединения с эфирами α-бром-карбоновых к-т в присутствии металлич. Zn образуют эфиры β-оксикарбоновых к-т (см. *Реформатского реакция*). Иодметилцинкиодид при нагревании с олефинами образует циклопропаны, напр.:

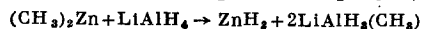


При окислении R_2Zn при низкой темп-ре O_2 образуются перекисные соединения RZnOOR , к-рые легко перегруппировываются в алколяты $(\text{RO})_2\text{Zn}$.

Полные Ц. с. с органич. производными щелочных металлов образуют комплексные анионы типа ZnR_3^- и ZnR_4^{2-} , напр.:



Дифенилцинк с фениллитием образует комплексы состава $\text{Li}[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ и $\text{Li}_3[\text{Zn}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_7]$; гидрид лития в эфирном р-ре дает эфират $\text{Li}[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}] \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Восстановление диметилцинка литийалюминийгидридом приводит к полимерному гидриду цинка:



Лит.: Швердин Н. И., Кочешков К. А., Цинк, Вадимов, М., 1964 (Методы элементоорганической химии); Рохов Ю., Херд Д., Льюис Р., Химия металлоорганических соединений, пер. с англ., М., 1963; Coates G. E., Organo-metallic compounds, L.—N. Y., [1960].

ЦИНКУНДАН — маэобразная смесь белого цвета, состоящая из 10% анилида салициловой к-ты, 10% ундециленовокислого цинка, 5% ундециленовой к-ты в 75% маэовой основы.

Ц. с теми же составными частями под названием **дустундан** изготовляют также в порошкообразном виде; в этом случае вместо маэовой основы употребляют тальк.

Анилид салициловой кислоты $C_{13}H_{11}O_2N$, мол. в. 213,24 — сероватый порошок, т. пл. 136—138° (из спирта);

получается конденсацией анилина с салициловой кислотой в присутствии хлорокси фосфора. **Ундециленовокислый цинк** $[CH_2=CH(CH_2)_8COO]_2Zn$, мол. в. 431,91 — белые кристаллы, т. пл. 113—115°.

Количество Ц. определяют след. образом: анилид салициловой к-ты — его омылением серной к-той и титрованием полученного р-ра $NaNO_2$; ундециленовокислый цинк — комплексометрич. титрованием.

Ц. применяют для лечения грибковых заболеваний кожи, производственных дерматитов и др.

Лит.: Бородин Г. М. [и др.], Мед. пром-сть, 1962, № 11, 18; Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960.

ЦИНХОНИН $C_{19}H_{22}N_2O$, мол. в. 294,38 — один из алкалоидов коры хинного дерева (Cinchona) и ремидии (Remijia) сем. мареновых (Rubiaceae). Встречается вместе с хинином и получается из маточных р-ров после отделения сульфата хинина. Ц. — кристаллы, т. пл.

264°, $[\alpha]_D = +224^\circ$ (спирт). Ц. плохо растворим в воде (1 : 3670 при 20°), лучше — в спирте (1 : 125 при 20° и 1 : 28 при кипении) и эфире (1 : 371 при 10°). Лучший растворитель для Ц. — смесь спирта и хлороформа. Ц. — двухкислотное основание, образует соли: средний сульфат, т. пл. 206° (с разл.); монохлоргидрат, т. пл. 217—218°; салицилат, т. пл. 164° и производные: подметилат, т. пл. 262°; О-бензоат, т. пл. 106—107°. В отличие от хинина, Ц. не флуоресцирует в разб. сернокислом р-ре. По строению и по химич. свойствам Ц. очень близок к хинину (Ц. представляет собой десметоксикхинин); Ц. — более слабое основание. Известны стереоизомеры Ц.

Физиол. активность Ц. аналогична активности хинина, но противомаларийное действие в 5 раз слабее. Ц. применяют для расщепления рацемич. кислот на антиподы.

Лит. см. при ст. Хелидонин.

ЦИРКОНИЙ (Zirconium) Zr — химич. элемент IV гр. периодич. системы Менделеева; п. н. 40; ат. в. 91,22. В состав природного Ц. входят изотопы: Zr^{90} (51,46%), Zr^{91} (11,23%), Zr^{92} (17,11%), Zr^{94} (17,40%) и Zr^{96} (2,80%). Искусственно полученные изотопы Zr^{88} ($T_{1/2} = 1,1 \cdot 10^6$ лет) и Zr^{95} ($T_{1/2} = 65$ дней) используются как радиоактивные индикаторы. Конфигурация внешних электронов атома $4d^{25}5s^2$. Энергии ионизации (эв): $Zr^0 \rightarrow Zr^+ \rightarrow Zr^{2+} \rightarrow Zr^{3+}$ соответственно равны: 6,84, 13,13 и 22,98. Сечение захвата тепловых нейтронов атомом Ц. $0,180 \pm 0,004$ барн. Ц. был открыт в 1789 М. Клапротом, к-рый в результате анали-

за минерала циркона выделил окисел нового элемента и назвал его terra zirconia. Название циркона происходит от арабского Zerk — драгоценный камень, или персидского Zargün — золотой камень, т. к. минералы Ц. были известны еще в древности как драгоценные камни.

Содержание Ц. в земной коре составляет $2 \cdot 10^{-2}$ вес. %. Это типичный литофильный элемент. В природе распространены гл. обр. циркон и бадделейт и сложные минералы цирконосиликаты — эвдиалиты и эвколиты.

Циркон $ZrSiO_4$ — бесцветный минерал (иногда окрашен в желтоватые тона — гиацит), встречающийся в виде вкраплений в магматич. интрузивных породах, в пегматитах. Как химически устойчивый минерал при выветривании горных пород легко освобождается от своих спутников и механически переходит в россыпи и осадочные породы. Структура циркона тетрагональная, $a = 6,58$ Å, $c = 5,93$ Å; плотн. 4,68—4,70; твердость по Моосу 7—8. **Бадделейт** ZrO_2 — минерал различных оттенков (от желтого до бурого), встречается в изверженных щелочных породах, среди нефелиновых сиенитов, иногда в россыпях. Кристаллич. решетка моноклиная, $a = 5,37$ Å, $b = 5,26$ Å, $c = 5,21$ Å, $\beta = 99^\circ 28'$; плотн. 5,538; твердость 6—7. Промышленные месторождения образуют циркон и бадделейт в виде морских и аллювиальных россыпей. Богатые концентраты бадделейта, известные под названием «фавас», содержат до 94% ZrO_2 . Циркон в значительных количествах встречается на юго-зап. побережье п-ова Индостана (штат Керала, Индия), в р-не Жданова (СССР), в Австралии и Флориде (США). Богатые месторождения бадделейта встречаются в р-не Посус-ди-Калдас (Бразилия) и на о-ве Ално (Швеция).

Физические и химические свойства. Компактный Ц. — металл серебристо-белого цвета с характерным блеском, в химически чистом виде исключительно ковкий и пластичен. Ц., выделенный из соединений, в зависимости от способа получения, — серая губка или серо-черный порошок. Ц. образует две модификации: низкотемп-ную α -Zr с гексагональной решеткой ($a = 3,228$ Å, $c = 5,120$ Å) и высокотемп-ную β -Zr с объемноцентрированной кубич. решеткой ($a = 3,61$ Å). Переход $\alpha \rightarrow \beta$ происходит при $862 \pm 2^\circ$. Темп-ра перехода повышается при растворении в Ц. элементов O, N, C, Al, Hf и Sn; большинство других элементов понижает ее. Плотн. α -Zr 6,45 (20°). Атомный радиус 1,60 Å, ионный радиус Zr^{4+} 0,82 Å. Т. пл. 1852°, т. кип. 3580—3700°. Изменение давления пара (атм) Ц. в интервале темп-р 1949—2054° К описывается ур-нием: $\lg P = -31066 \cdot T^{-1} + 7,3351 - 2,415 \cdot 10^{-4} T$. Теплота плавления 5,5 ккал/г-атом, теплота испарения 142,15 ккал/г-атом. Уд. теплоемкость 0,0659 кал/г-град (25°). Зависимость атомной теплоемкости α -Zr (кал/г-атом-град) от темп-ры в интервале 298—1135° К выражается ур-нием: $C_p = 6,83 + +1,12 \cdot 10^{-3} T - 0,87 \cdot 10^{-5} T^2$ кал/г-атом-град. Коэфф. линейного расширения $6,9 \cdot 10^{-6}$ (20—400°), коэфф. теплопроводности 0,04 кал/см-сек-град (25°). Для Ц. высокой степени чистоты уд. электрич. сопротивление составляет 44,1 мком-см (20°), примеси резко увеличивают сопротивление и уменьшают его темп-ный коэфф., равный для чистого Ц. $43,5 \cdot 10^{-4}$ (0—200°). Сверхпроводимость Ц. появляется при 0,546° К. Работа выхода электрона составляет 3,7—4,1 эв. Ц. парамагнитен, магнитная восприимчивость α -Zr увеличивается линейно при повышении темп-ры, составляя $1,28 \cdot 10^{-6}$ (200° К); $1,41 \cdot 10^{-6}$ (600° К).

Чистый отожженный Ц. очень пластичен, легко поддается холодной и горячей обработке (прокатке, ковке, штамповке). Модуль упругости Ц. равен 9700 кг/мм² (20°); модуль сдвига 3330 кг/мм²; предел

прочности при растяжении 25,3 кг/мм², относительное удлинение 26%, твердость по Бринеллю 60—70 кг/мм². Следует отметить, что на твердость Zr очень сильное влияние имеет содержание O₂; так, при содержании O₂ > 0,2% Ц. не поддается холодной обработке давлением.

Одним из наиболее ценных свойств металлич. Ц. является его значительная стойкость против коррозии в химически агрессивных средах. Металлич. Ц. растворяется в плавиковой и горячей конц. серной к-тах, в царской водке и в расплавленных фторидах щелочных металлов и не растворяется в соляной и азотных к-тах и растворах щелочей. В водных р-рах соединения Ц. характеризуются высокой степенью гидролиза, образованием полимеров и комплексных ионов.

По химич. свойствам Ц. очень похож на гафний вследствие почти полного сходства размеров ионов этих элементов и одинакового расположения электронов. В соединениях Ц. 4-валентен. В особых условиях были получены галогениды и органич. соединения Ц., в к-рых он проявляет валентность 3, 2, 1 и 0. Величина стандартного потенциала Ц. для реакции $Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 4H^+ + 4e^-$ равна $-1,43$ в. На воздухе металлич. Ц. покрывается пленкой окиси. Интенсивное взаимодействие Ц. с кислородом воздуха начинается при нагревании до 200°, однако мелкодисперсный порошок металла является пирофорным и может воспламениться при обычной темп-ре. Ц. может растворять до 60 ат. % кислорода без изменения металлич. структуры. При дальнейшем поглощении O₂ образуется двуокись ZrO₂ (см. Циркония двуокись). Относительно существования монооксида Ц. в твердом виде надежных данных нет. Ц. легко взаимодействует с галогенами, образуя ZrX₄ (см. Циркония галогениды). При 300—800° порошкообразный Ц. быстро поглощает водород (0—67,5 ат. %) с образованием пяти кристаллич. фаз (Zr₂H, ZrH, ZrH₂ и др.) с металлич. связью; гидриды легко разлагаются и водород может быть удален нагреванием в вакууме. Азот начинает реагировать с порошком Ц. с 400°, выше 800° реакция значительно ускоряется; при этом металл поглощает до 20 ат. % азота, образуя твердый р-р, к-рый не разлагается в процессе термич. вакуумной обработки и при действии кальция. Дальнейшее поглощение азота металлом ведет к образованию нитрида ZrN—кристаллов желто-зеленого цвета, с кубич. гранецентрированной решеткой, $a = 4,64$ Å; плотн. 7,09; т. пл. 2980°; стандартная теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -82,2$ ккал/моль; уд. электросопротивление $0,136 \cdot 10^{-4}$ ом·см (18°); при 8,9° К обладает сверхпроводимостью (см. Нитриды).

Наиболее высокоплавким соединением Ц. является карбид, получающийся при взаимодействии окиси металла с углеродом при 2000°. Карбид ZrC—вещество серого цвета, с металлич. блеском, решетка кубич. гранецентрированная, $a = 4,694$ Å, плотн. 6,7; твердость по Моосу 7—9; т. пл. $3887 \pm 125^\circ$, т. кип. 5100°; теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -44,1$ ккал/моль; обладает высокой электропроводностью металлич. типа. Карбид Ц. весьма устойчив, не реагирует с водой при нагревании; растворяется в фтористоводородной к-те, конц. серной и азотной к-тах и царской водке. На воздухе при 700° сгорает с образованием ZrO₂. Реакция с фтором протекает при обычной темп-ре, с остальными галогенами—выше 200° (см. Карбиды). Пары серы, селена, теллура действуют на Ц. при высокой темп-ре, образуя соединения типа ZrX₃. Нагревая Ц. с фосфором, можно получить дифосфид ZrP₂. С бором Ц. реагирует лишь при нагревании выше 1500°, при этом образуется несколько боридов, исключительно тугоплавких:

ZrB (решетка кубич. гранецентрированная, $a = 4,65$ Å, плотн. 5,7, т. пл. 2990°), ZrB₂ (гексагональная, $a = 3,178$ Å, $c = 3,545$ Å, плотн. 5,82, т. пл. 3040°) и ZrB₁₂ (кубич. гранецентрированная, $a = 7,408$ Å, плотн. 3,7, т. пл. 2680°). См. Бориды. Из силлидов Ц. наиболее известны ZrSi (решетка ромбическая, плотн. 5,94, т. пл. 2150°, $\Delta H_{298}^\circ = -35,4$ ккал/моль) и ZrSi₂ (ромбич., $a = 3,72$ Å, $b = 14,61$ Å, $c = 3,67$ Å), плотн. 4,86, т. пл. 1700°, $\Delta H_{298}^\circ = -38,0$ ккал/моль.

При повышенных темп-рах Ц. взаимодействует с CO₂ (800°), с парами воды и CO (1000°), образуя ZrO₂. См. Силициды.

В технологии Ц. большую роль играют его соли соляной, серной, азотной и фосфорной к-т. Их характеристики приводятся ниже. Все соли имеют большую склонность к гидролизу, результатом к-рого является образование солей циркония-иона (ZrO)²⁺, а конечным продуктом—гидратированная двуокись ZrO₂·xH₂O в виде студенистого белого осадка, амфотерного характера. Гидроксид получается также при действии щелочей на р-ры солей Ц. Величина pH осаждения ZrO₂·xH₂O равна 1,80—1,90. В зависимости от химич. и физич. условий осаждения получаются продукты в коллоидном или гелеобразном состоянии с различной степенью гидратации и обладающие большей или меньшей реакционной способностью. При длительном стоянии или нагревании соединения постепенно обезвоживаются и образуются ZrO₂·2H₂O; ZrO₂·1,5H₂O и ZrO₂·H₂O. Полное удаление воды происходит при 290°. Величина растворимости ZrO₂·2H₂O при 18° равна $8,0 \cdot 10^{-11}$ м/л. Свежеосажденная ZrO₂·xH₂O легко растворяется в разбавленных к-тах. При старении осадка его реакционная способность резко уменьшается.

Гидрат оксихлорида Ц. ZrOCl₂·8H₂O—бесцветные игольчатые кристаллы тетрагональной сингонии, $a = 17,08$ Å, $c = 7,674$ Å, $\Delta H_{298}^\circ = -852,7$ ккал/моль. Хорошо растворяется в воде, растворимость достигает максимума при 70,5°, составляя (вес %): 62,01 (0°), 66,99 (25°), 72,24 (50°), 109,80 (70,5°), 84,24 (105°). Выше 70,5° соединение гидролизует и образуются труднорастворимые продукты, а при 110° наступает их полимеризация. Растворимость ZrOCl₂·8H₂O уменьшается также в растворах с увеличением ее концентрации, причем в растворе образуются различные комплексные ионы—ZrOCl₃⁻, ZrCl₅⁻, ZrCl₆²⁻ и др. При нагревании ZrOCl₂·8H₂O выше 45° происходит его частичное обезвоживание, при 80° начинается разложение с потерей хлора, к-рое заканчивается образованием тетрагональной ZrO₂ (400°). Известны и другие гидраты ZrOCl₂·nH₂O, где $n = 9, 7, 6, 4, 3, 2$. ZrOCl₂·8H₂O получают растворением ZrO₂·xH₂O в разб. р-рах HCl и кристаллизацией соли упариванием кислых р-ров или добавлением конц. HCl.

Сульфаты Ц. можно рассматривать как производные гипотетич. метациркониевой к-ты H₂ZrO₃. Соединение Zr(SO₄)₂·4H₂O или H₂[ZrO(SO₄)₂]·3H₂O выкристаллизовывается из водных и сернокислых р-ров, образуя пластинчатые кристаллы ромбич. системы, $a = 26,11$ Å, $b = 11,62$ Å, $c = 5,56$ Å, $\Delta H_{298}^\circ = -893,1$ ккал/моль; хорошо растворимо в воде и разб. р-рах H₂SO₄; с увеличением концентрации H₂SO₄ растворимость понижается, составляя при 39,5° в вес. % ZrO₂: 14 (в 29%-ном р-ре H₂SO₄); 7,5 (33%-ный); 3,5 (37%-ный); 1,5 (41%-ный); 1,0 (45%-ный); 0,8 (49%-ный). При нагревании H₂[ZrO(SO₄)₂]·3H₂O в интервале 100—160° отщепляется 3H₂O, затем при 190—340° постепенно удаляется последняя молекула H₂O и выше 450° начинается разложение Zr(SO₄)₂, к-рое заканчивается образованием моно-

клинной ZrO_2 при 700° . Безводный сульфат Ц. получают действием конц. H_2SO_4 на тетрагидрид или двуокись Ц. при нагревании. Из разб. р-ров осаждаются труднорастворимые основные сульфаты. Для сульфатов Ц. характерно образование двойных солей: $(NH_4)_4Zr(SO_4)_4 \cdot 5H_2O$ и $K_4Zr(SO_4)_4 \cdot nH_2O$ ($n = 2-7$).

Нитраты Ц. выделяются из водных и азотнокислых р-ров, в зависимости от концентрации HNO_3 и метода кристаллизации, в виде $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$, $ZrO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ ($n = 6$ и 2), $ZrO(OH)NO_3 \cdot 2H_2O$ и др. в большей степени гидролизированных соединений. Безводный $Zr(NO_3)_4$ получен взаимодействием $ZrCl_4$ с N_2O_5 ; в вакууме соединение легко возгоняется выше 80° . Нитраты Ц. с соотношением $Zr : NO_3 \geq 1 : 2$ — кристаллич. соединения, хорошо растворимые в воде. В равновесии с водными р-рами устойчив лишь $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; его растворимость повышается с увеличением темп-ры: 56,67 вес. % (25°), 63,63 вес. % (45°); выше 46° протекает гидролиз. Гидраты $ZrO(NO_3)_2$ хорошо растворяются в метиловом и этиловом спиртах, ацетоне, этилацетате. Все водные нитраты термически неустойчивы, выше 80° разлагаются ступенчато с образованием при 300° тетрагональной ZrO_2 .

Фосфаты Ц. известны в виде соединений различного состава. Из р-ров при действии ортофосфорной к-ты выделяется дифосфатоциркониевая к-та, к-рая после высушивания имеет состав $ZrO_2 \cdot P_2O_5 \cdot 5H_2O$. Это — белое кристаллич. вещество, один из наиболее труднорастворимых фосфатов: в 6н. HCl его растворимость равна 0,00012 г/л, в 10 н. HCl 0,00023 г/л. Дифосфатоциркониевая к-та растворяется в 20%-ной H_2SO_4 , плавиковой, фосфорной к-тах и в воде в присутствии других соединений (фториды, анилин, пиридин), образующих комплексы с Ц. При нагревании до 700° соединение теряет воду и при $1000-1380^\circ$ превращается в пирофосфат ZrP_2O_7 . Последний образует кубич. кристаллы ($a = 8,258 \text{ \AA}$), нерастворим во всех разбавленных и конц. к-тах, кроме плавиковой, с трудом взаимодействует с $KHSO_4$. Около 1550° ZrP_2O_7 разлагается с образованием пирофосфата циркониила ($ZrO)_2P_2O_7$. Известны фосфатоциркониевые к-ты состава $5ZrO_2 \cdot 4P_2O_5 \cdot 8H_2O$, $5ZrO_2 \cdot 3P_2O_5 \cdot 9H_2O$ и $3ZrO_2 \cdot 2P_2O_5 \cdot 5H_2O$. Их соли со щелочными металлами получают как в воде, так и в расплаве. Ц. образует соединения со сложными эфирами фосфорной к-ты, в виде к-рых он экстрагируется из азотнокислых и солянокислых р-ров. В зависимости от концентрации кислоты и экстрагента могут образовываться комплексы различного состава, напр. с трибутилфосфатом: $Zr(NO_3)_4 \cdot TБФ$, $Zr(NO_3)_4 \cdot 2TБФ$, $Zr(NO_3)_4 \cdot nHNO_3 \cdot TБФ$.

Аналитическое определение Ц. относится к группе Al (осаждается сульфидом аммония в виде гидроксида). Для анализа применяют соединения с валентностью Ц. 4. В раствор Ц. переводят нагреванием с конц. H_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$ или сплавлением с содой или пиросульфатом калия и выщелачиванием плава водой с растворением остатка в кислотах. Примесь Hf определяется гл. обр. методами оптич. и рентгеновской спектроскопии, а также активационным методом. Ц. из р-ров количественно осаждаются в виде гидроксида, фосфата, купфероната, минделита и др. органич. производных. Весовой формой определения Ц. является ZrO_2 . В последнее время для определения Ц. стали применяться и методы комплексометрич. титрования по индикаторам (кселеновый оранжевый и др.).

Получение. Основными промышленными источниками Ц. являются минералы циркон и бадделит. Циркониевая руда обогащается гравитационными методами с окончательной очисткой магнитной и электр. сепарацией. Для разложения полученного концентрата используют след. способы: 1) сплавление

с едким натром или содой при $500-600^\circ$, при этом получается Na_2ZrO_3 ; 2) спекание с известью или карбонатами кальция и бария при $1400-1500^\circ$ с получением легко реагирующих с кислотой $CaZrO_3$ и $BaZrO_3$; 3) сплавление с бифторидами калия и натрия (900°), приводящее к образованию фтороцирконатов Me_2ZrF_6 ; 4) хлорирование в присутствии угля ($400-600^\circ$), иногда с предварительной карбидизацией при $1700-1800^\circ$.

В случае щелочного вскрытия концентрата кремний удаляется водным выщелачиванием плава в виде Na_2SiO_3 . Осадок, содержащий Ц., растворяют в соляной или серной к-тах. Из растворов Ц. осаждают путем гидролиза в виде сульфата Ц., предварительно восстановив железо до 2-валентного, или кристаллизацией хлороксида Ц., к-рая легко выделяется при введении конц. HCl (до 30%). При спекании с известью спек выщелачивают серной к-той и далее из р-ра выделяют основной сульфат Ц. Для отделения примесей $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ несколько раз переосаждают, а затем прокалывают до ZrO_2 .

В процессе фторидного вскрытия плав выщелачивают 2-3%-ной H_2F_2 , в раствор переходит K_2ZrF_6 , к-рый также несколько раз переосаждают. При хлорировании большинство примесей отделяют путем дробной конденсации легколетучих хлоридов. Получающийся $ZrCl_4$ дополнительно очищается от кремния конденсацией при 200° и от железа — восстановлением его водородом при 350° .

Соединения Ц., полученные из рудного сырья, содержат примесь химич. аналога Ц. — гафния. Разделение Ц. и гафния проводят в основном методами дробной кристаллизации, экстракции трибутилфосфатом или теноилтрифторацетоном и дифференциальным восстановлением тетрагидридов (см. Гафний). Металл в виде губки получают восстановлением тетрагидрида магнием (процесс Кролля) при $825-850^\circ$, в виде порошка электролизом расплавленных сред ($K_2ZrF_6 + NaCl$ и др.). Ковкий Ц. получают переплавкой губки в вакуум-дуговой печи с расходуемым электродом. Ц. высокой степени чистоты производят методом иодидного рафинирования при темп-ре нити $1200-1400^\circ$.

Применение. Основное применение металлич. Ц., очищенный от гафния, находит как конструкционный материал в ядерной энергетике; это обусловлено малым поперечным сечением захвата тепловых нейтронов и высокой коррозионной стойкостью сплавов Ц. с нек-рыми легирующими добавками в воде высоких параметров (см. Циркония сплавы). Кроме того, Ц. используют в электровакуумной технике (как геттер), металлургии (как легирующий элемент), химич. машиностроении. Двуокись Ц. и циркон широко применяют для изготовления огнеупоров, керамики, эмалей и особых сортов стекла.

Лит.: Миллер Г. Л., Цирконий, пер. с англ., М., 1955; Металлургия циркония, пер. с англ., М., 1959; Блюменталь У. В., Химия циркония, пер. с англ., М., 1963; Mellet, v. 7, L.-N. Y.—Toronto, 1952; Pascall, t. 9, P., 1963, p. 214—555. В. И. Цирельников, Л. Н. Комиссарова.

ЦИРКОНИЯ ГАЛОГЕНИДЫ — соединения циркония с фтором, хлором, бромом и иодом, в к-рых Zr проявляет валентность 4, 3 и 2. Соединения 2- и 3-валентного Zr с галогенами — т. наз. субгалогениды, малостойчивы. Галогениды ZrX_4 , за исключением красновато-желтого ZrJ_4 , бесцветны. Их основные физич. свойства представлены ниже.

Зависимость давления насыщенного пара (мм рт. ст.) от темп-ры для ZrF_4 , $ZrCl_4$, $ZrBr_4$ и ZrJ_4 соответственно определяется след. ур-ниями:

$$\lg P = 12,57 - 11,400 T^{-1} \quad (\text{в интервале } 910-1178^\circ \text{ К})$$

$$\lg P = -\frac{5,400}{T} + 11,766 \quad (\text{в интервале } 740-741^\circ \text{ К})$$

$\lg p = -6,780 T^{-1} - 1,76 \lg T - 1,65 \cdot 10^{-3} T + 19,60$ (в интервале 298—630°K)

$\lg p = -7,680 T^{-1} - 2,164 \lg T - 1,344 \cdot 10^{-3} T + 20,87$ (в интервале 298—704°K).

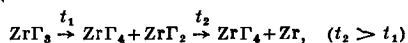
Наибольшей химич. и термич. устойчивостью обладает ZrF_4 . Он не гигроскопичен. В процессе нагрева-

Свойства	ZrF_4	$ZrCl_4$	$ZrBr_4$	ZrJ_4
Константы кубич. решет-ки, Å	*	10,32	10,95	5,92
Стандартная теплота образования ΔH_{298}° , ккал/моль	-445	-230	-192	-130
Плотн., г/см ³	4,433	2,803	3,98	4,76
Т. пл., °C (под давлением)	912	437	450	499
Т. возг., °C	908	331	357	431
Теплота сублимации при т. возг., ккал/моль	56,64	25,3	25,8	29,0
$t_{крит.}$, °C	—	503,5	532	686
$p_{крит.}$, атм	—	57,4	42,9	40,7

* ZrF_4 имеет 2 кристаллич. модификации. При 405° низко-температурная моноклинная форма ($a=9,46$ Å, $b=9,87$ Å, $c=7,74$ Å, $\beta=94^\circ 20'$) претерпевает обратимый фазовый переход.

ния на воздухе лишь медленно переходит в ZrO_2 ; плохо растворим в воде и минеральных к-тах, легко — в плавиковой к-те. Хлорид, бромид и иодид циркония чрезвычайно гигроскопичны, легко растворяются в воде, при этом подвергаются гидролизу и образуют гидраты оксигалогенидов, в частности важную для технологии Zr соль $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (см. Цирконий). Для Ц. г. характерно образование весьма устойчивых соединений с галогенидами щелочных и щелочноземельных металлов типа $MeZrF_5$, Me_2ZrF_6 , Me_3ZrF_7 и др., а также продуктов присоединения с аммиаком, пиридином, оксихлоридом фосфора и т. д. В Ц. г. один или несколько атомов галогена могут замещаться органич. радикалами, давая соответствующие производные, напр. $Cl_{4-n}Zr(OC_2H_5)_n$.

Получают ZrF_4 термич. разложением $(NH_4)_2ZrF_6$ и действием безводной H_2F_2 на Zr; хлориды и бромиды — взаимодействием ZrO_2 с хлором или бромом в присутствии угля выше 800°; ZrJ_4 — взаимодействием металлич. Zr и иода в вакууме или в инертной атмосфере при нагревании выше 300°. При восстановлении Ц.г. (за исключением фторидов) металлич. цирконием могут быть получены с у б г а л о г е н и д ы циркония, являющиеся сильными восстановителями. На воздухе субгалогениды быстро окисляются и гидролизуются. Дихлорид $ZrCl_2$ при этом воспламеняется, образуя ZrO_2 . При нагревании субгалогенидов Zr в вакууме они диспропорционируют по следующей схеме:



Хлорид циркония применяют для получения металлич. циркония методом Крюлля; иодид — при иодидном рафинировании циркония.

В. И. Цирельников, Л. Н. Комиссарова.

ЦИРКОНИЯ ДВУОКИСЬ ZrO_2 — единственный устойчивый окисел Zr, вещество белого цвета, существующее в нескольких кристаллич. модификациях. Образуется при прокаливании термически неустойчивых соединений Zr (гидроокиси, нитрата, оксалата и др.) выше 500°. Стабильная моноклинная модификация ZrO_2 представлена в природе минералом бадделейтом, параметры: $a=5,174$ Å, $b=5,266$ Å, $c=5,308$ Å, $\beta=80,8^\circ$; плотн. 5,68; твердость по Моосу 6,5. Установлено существование высокотемпературной тетрагональной формы ($a=5,07$ Å, $c=5,16$ Å) с плотн. 6,10, имеющей обратимый переход в моноклинную форму ниже 1050°. Кубич. модификация ($a=5,06$ Å) устойчива выше 1900°. Она стабилизируется окислами различных

металлов (Be, Mg, Ca, Al, Sc, La, Ti и др.) и получается при окислении металла на его поверхности в интервале 270—500°; т. пл. 2900°, т. кип. 4300°. Стандартная теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -261,5$ ккал/моль. Давление пара (am) описывается ур-нием: $\lg p = -34380 T^{-1} + 11,90 - 7,98 \cdot 10^{-4}$.

ZrO_2 нерастворима в воде, р-рах большинства кислот, щелочей и солей и во всех органич. растворителях. Растворима в плавиковой к-те, конц. H_2SO_4 , расплавленных стеклах и буре. Реакционная способность ZrO_2 зависит от кристаллич. формы соединения; высокотемпературная тетрагональная ZrO_2 значительно реакционноспособнее моноклинной; реакционная способность последней резко понижается после прокаливания при темп-ре обратимого превращения (1050°). Кальций восстанавливает ZrO_2 до металла. При восстановлении магнием образуется твердый р-р кислорода в Zr. При взаимодействии кислорода с металлич. Zr образуется твердый р-р O в Zr. При нагревании ZrO_2 с окислами металлов I, II и III групп или с их термически неустойчивыми соединениями (гидроокисями, карбонатами, нитратами) образуются ц и р о н а т ы — кристаллич. соединения. Возможность их образования определяется радиусом и зарядом катиона металла: для щелочных металлов характерно образование метацирконатов $Me_2^I ZrO_8$ и полицирконатов типа $Me_2^I Zr_n O_{2n+1}$ ($n=2, 3, 8$).

Эти соединения, как правило, кристаллизуются в моноклинной сингонии. Для щелочноземельных металлов и Pb получены метацирконаты типа $Me^{II} ZrO_3$ и полицирконаты типа $Me^{II} Zr_3 O_8$ и $Me^{II} Zr_4 O_8$, к-рые обладают высокой темп-рой плавления (2600—2700°). Большинство других 2-валентных металлов не образует цирконатов. Системы $MeO-ZrO_2$ ($Me=Be, Mg, Zn, Cu, Ni$ и др.) в большинстве случаев относятся к простому эвтектич. типу или в них образуются твердые р-ры $MeO-ZrO_2$. С окислами скандия и редкоземельных элементов образуются соединения типа $Me_2^{III} Zr_2 O_7$ (La, Ce, Nd, Em, Pr), к-рые кристаллизуются по типу пироклора, весьма устойчивы и также имеют высокую темп-ру плавления (2180—2500°).

Двуокись Ц. (стабилизированная окисью кальция), а также ее минералы (бадделейт ZrO_2 и циркон $ZrO_2 \cdot SiO_2$) широко применяют в произ-ве огнеупоров (чистая ZrO_2 до 2209°). ZrO_2 также используется как полирующий и шлифовальный материал, как глушитель в эмалях и как керамич. изолятор.

В. И. Цирельников, Л. Н. Комиссарова.

ЦИРКОНИЯ СПЛАВЫ — сплавы на основе циркония. Элементы, образующие с Zr твердые растворы, изменяют темп-ру $\alpha \rightarrow \beta$ перехода (для чистого Zr $862 \pm 2^\circ$) гексагональной плотноупакованной структуры в кубич. объемноцентрированную с соответственным расширением или сужением области α или β -твердых р-ров. Это позволяет легированием и термич. обработкой получать однофазные (α или β) либо двухфазные ($\alpha + \beta$) Ц. с. с различными физико-химич. свойствами.

Технич. Ц. с. подразделяют на пять типов: 1) Ц. с. с преобладанием α -твердого раствора (повышение темп-ры $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода), напр. Zr—Al, Zr—Sn, Zr—O, Zr—N; 2) Ц. с. с преобладанием β -твердого р-ра (снижение темп-ры $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода), напр. Zr—Nb, Zr—Ta, Zr—Th, Zr—U; 3) Ц. с. с эвтектическим или эвтектичным характером диаграмм состояния (типа Fe—Fe₃C), напр. Zr—Ag, Zr—Be, Zr—Co, Zr—Cr, Zr—Cu, Zr—Fe, Zr—Mn, Zr—Mo, Zr—Ni, Zr—V, Zr—W, Zr—H; 4) Ц. с. с полной растворимостью в твердом состоянии, напр. Zr—Hf, Zr—Ti; 5) комбинации первого и третьего или второго и третьего типов, напр. Zr—C, Zr—Ge, Zr—Si.

Наиболее широко используются Ц. с. в ядерной энергетике в связи с их малым эффективным сечением захвата тепловых нейтронов, механич. прочностью при повышенных темп-рах (до 550—600°), высокой коррозионной стойкостью при высоких темп-рах в водных, щелочных и нек-рых кислых средах. К такого рода Ц. с. относятся «циркалон» (1,3—1,6% Sn; 0,07—0,2% Fe; 0,05—0,16% Cr; 0,03—0,08% Ni; остальное — Zr), к-рые имеют высокую прочность (до 40 кг/мм² при 500°), твердость по Бринеллю 180—210 кг/мм², коэфф. термич. расширения 6,5·10⁻⁶, теплопроводность, практически не изменяющуюся до 400° (12,1—12,55 ккал/м·час·град), и обладают хорошей стойкостью в воде при повышенных темп-рах. Как конструкционный материал для атомных реакторов используют также т. наз. «озгениты» — Ц. с. с общим содержанием Sn, Fe, Ni, Nb 0,5—1,5%, обладающие коррозионной стойкостью в горячей воде и паре до 400°, а также Ц. с. с 1—5% Ta и 0,5—1% Ni и др. сплавы, получаемые обычно легированием циркония молибденом, ниобием, танталом, никелем или гафнием, что повышает их механич. свойства. Так, сплав с 4% Sn и 1,6% Mo обладает высокой механич. прочностью и легко прокатывается при 800°. Высокой коррозионной стойкостью обладает также сплав Zr с 15% Nb, имеющий высокую прочность после термообработки, хорошо сваривающийся и обрабатываемый давлением.

Ц. с. получают обычно дуговой или индукционной плавкой с последующим литьем в вакууме или под давлением, либо методами порошковой металлургии.

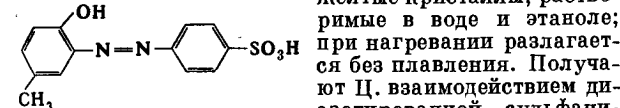
К Ц. с. могут быть отнесены также различные тугоплавкие соединения циркония — карбид ZrC, борид ZrB₂, нитрид ZrN, силицид ZrSi₂, использующиеся во многих отраслях техники высоких темп-р в связи с высокими темп-рами плавления, малым давлением паров, высокой твердостью и износостойкостью, устойчивостью против расплавленных и парообразных металлов, кислот и нек-рых щелочей.

Лит.: Миллер Г. Л., Цирконий, пер. с англ., М., 1955; Металлургия циркония, пер. с англ., под ред. Г. А. Меерсона и Ю. В. Гагаринского, М., 1959; Филанд М. А., Семёнова Е. И., Свойства редких элементов, 2 изд., М., 1964; Каганович С. Я., Цирконий и гафний, М., 1962.

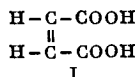
Г. В. Самсонов.

ЦИРКОНОН (2-окси-5-метилазобензол-4'-сульфокислота) C₁₃H₁₂O₄N₂S, мол. в. 292,32 — оранжево-желтые кристаллы, растворимые в воде и этаноле; при нагревании разлагается без плавления. Получают Ц. взаимодействием диазотированной сульфаниловой к-ты с *n*-крезолом в содово-щелочном р-ре. Применяют Ц. для обнаружения и гравиметрич. определения циркония.

И. П. Ефимов.



ЦИС — приставка перед названием соединения для обозначения его принадлежности к геометрич. изомерам с пространственно сближенными заместителями у атомов углерода с двойной связью или в циклич. соединениях. Типичными примерами *цис*-соединений могут служить малеиновая к-та (I), *цис*-декалин (II):



Конфигурация *цис*-соединений отлична от конфигурации *транс*-формы с более удаленными друг от друга заместителями; см. *Стереосомерия*. Я. Ф. Комиссаров.

ЦИСТЕИН (α-амино-β-меркаптопропионовая кислота) HSCH₂CH(NH₂)COOH, мол. вес 121,16 — кристаллы; легко растворим в воде. Известен в виде L-Ц.:

[α]_D²⁵ = -16,5° (вода), pK₁ 1,96 (COOH), pK₂ 8,18

(NH₃), pK₃ 10,28 (SH), pI 5,07; образует хлоргидрат с т. пл. 178° (с разл.). Ц. дает характерные реакции на меркаптогруппу (с нитропруссидом и др.), с водным р-ром FeCl₃ окрашивается в голубой цвет. С 1,2-нафтохинонсульфонатом в сильновосстанавливающей среде Ц. окрашивается в красно-коричневый цвет (т. наз. Реакция Салливана, очень специфична для Ц.). Количественно Ц. определяют колориметрич. методом или потенциометрич. титрованием AgNO₃ или HgCl₂. В щелочной среде Ц. неустойчив и разлагается на H₂S, NH₃ и пировиноградную к-ту. Ц. легко окисляется на воздухе, образуя *цистин*, дает комплексы с ионами металлов, напр. с Zn²⁺; при окислении Ц. может быть получена *цистеиновая кислота* HO₂SCH₂CH(NH₂)COOH, к-рая при декарбоксилировании дает *таурин*. Декарбоксилирование Ц. приводит к цистамину HSCH₂CH₂NH₂. С HCHO Ц. дает тиазолидинкарбоновую-4 кислоту, при избытке Ц. образуется *дьянколевая кислота* [HO₂CSCH(NH₂)CH₂Si₂CH₂]. Ц. легко ацилируется и алкилируется, но S-ацильные производные мало устойчивы, особенно в щелочной среде, и претерпевают S, N-ацильную перегруппировку. S-Алкильные производные Ц. более устойчивы.

Ц. — широко распространенная аминокислота, входит в состав нек-рых пептидов (напр., *глутатиона*) и всех белков. Особенно много Ц. в кератинах. При гидролизе белков Ц. превращается в *цистин*, из к-рого он может быть получен восстановлением. Известны многочисленные синтезы Ц., напр.: из фталимида-малонового эфира и хлорметилбензилсульфида (с последующим гидролизом и восстановлением), из бензилмеркаптана и α-хлоракрилонитрила, присоединением тиоуксусной к-ты к α-ацетидакриловой к-те, тиобензоилированием серина и др.

Ц. — заменимая аминокислота, в организме образуется из метионина. Ц. участвует в биосинтезе цистина, глутатиона, таурина и кофермента А, играет важную роль в различных ферментативных реакциях.

Лит. см. при ст. Фенилаланин.

А. Е. Васильев.

ЦИСТИН (β, β'-дитиодиа-α-аминопропионовая кислота) [HO₂CSCH(NH₂)CH₂Si₂], мол. в. 240,24 — кристаллы, плохо растворим в воде, нерастворим в спирте. Известны след. Ц.: L-Ц. — кристаллы с т. разл. 258—261° (из воды, без плавления), [α]_D²⁵ = -232° (в 5 н.

HCl), pK₁(COOH) < 1,00, pK₂(COOH) 1,7, pK₃(NH₃⁺) 7,48,

pK₄(NH₃⁺) 9,02, pI 5,02; D-Ц. — кристаллы, т. пл. 247—249°; D, L-Ц. — кристаллы, т. пл. 225—227° и 260°. L-Ц. образует диметиловый эфир, хлоргидрат, т. пл. 173°. Ц. неустойчив в щелочных р-рах, легко восстанавливается до *цистеина*, при нагревании образует цистамин HSCH₂CH₂NH₂. При действии на Ц. Br₂ и HCOOH образуется *цистеиновая кислота* — HO₂SCH₂CH(NH₂)COOH (в виде к-рой определяют Ц.); при более энергичном окислении образуется *таурин*.

Ц. входит в состав белков, включаясь в полипептидные цепи обеими карбоксильными и аминогруппами. Особенно много Ц. в кератинах. При гидролизе белков весь содержащийся в них цистеин превращается в Ц. Синтетически Ц. можно получать из *цистеина* окислением последнего.

Ц. — заменимая аминокислота. Ее роль в организме и обмен тесно связаны с цистеином, образующим с Ц. окислительно-восстановительную пару, причем Ц. играет роль восстановителя (см. *Окисление биологическое*).

Лит. см. при ст. Фенилаланин.

А. Е. Васильев.

ЦИТИДИН (3-β-D-рибофуранозилцитозин, цитозинрибозид) $C_9H_{13}N_3O_5$, мол. в. 243,22 — бесцветные кристаллы, т. пл. 220—230° (с разл.); $[\alpha]_D^{20} = +29,6^\circ$ (H_2O); pK_{a1} 4,22, pK_{a2} 12,3; растворим в воде, поглощает УФ-свет: $\lambda_{\max}$ 280 мкм (рН 1—2), 271 мкм (рН 7—12); коэфф. молярной экстинкции $\epsilon_{\max}$ 10^{-3} соответственно равен 13,4 и 9,1; ϵ_{260} 10^{-3} 6,4 и 7,55.

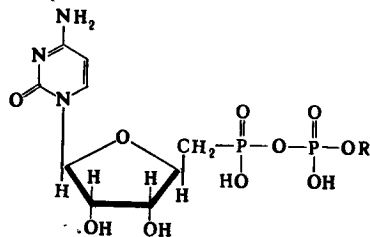
Химич. свойства Ц. в значительной мере определяются цитозином и рибозой. Наличие NH_2 -группы придает Ц. свойства слабого основания; с кислотами образует хорошо кристаллизующиеся соли. При действии HNO_3 Ц. дезаминируется до уридина; легко ацилируется по NH_2 -группе цитозина и OH -группе рибозы. Одновременный гидролиз и окисление Ц. бромом приводят к бромурацилу и D-рибоновой к-те. Бромирование и иодирование Ц. легко идут у C_5 . Кислотами Ц. с трудом гидролизуются до цитозина; рибоза в этих условиях разрушается. При каталитич. гидрировании Ц. превращается в дигидроцитидин, к-рый легко гидролизуетс. разб. к-тами с выделением рибозы. Ц. окисляется иодной к-той с образованием диальдегидного производного.

Идентификацию и количественное определение Ц. проводят хроматографич. и спектральными методами. Ц. — природный нуклеозид, производное цитозина и рибозы, входит в состав нуклеиновых к-т, нуклеотидов (см. *Цитидинфосфорные кислоты*).

Получают Ц. гидролизом рибонуклеиновой к-ты; синтетически Ц. получают конденсацией металлич. (ртутного) производного цитозина с ацилгликозилгалогенидом или взаимодействием 2,6-диалкоксипириимидина с 2, 3, 5-триаилрибофуранозилгалогенидом. В дезоксирибонуклеиновых к-тах, содержащих вместо Ц. дезоксипитидин, найдены также 5-метилдезоксипитидин и 5-оксиметилдезоксипитидин.

Лит. см. при ст. *Цитидинфосфорные кислоты*.

ЦИТИДИНОВЫЕ КОФЕРМЕНТЫ — коферменты, являющиеся производными цитидиндифосфорной кислоты (см. *Нуклеотиды и Цитидинфосфорные кислоты*). Известны следующие Ц. к.: цитидиндифосфохолин — ЦДФ-холин, $R = -CH_2CH_2\dot{N}(CH_3)_3$; ЦДФ-этаноламин, $R = -CH_2CH_2NH_2$; ЦДФ-глицерин, $R = -CH_2CH(OH)CH_2OH$; ЦДФ-рибитол, $R = -CH_2(CH(OH)_3)CH_2OH$ и ЦДФ-диглицерид, $R = -CH_2CH(OCOR')CH_2OCOR'$, где COR' — остаток жирной к-ты.



Ц. к. хорошо растворимы в воде, имеют кислую реакцию и обладают максимумом поглощения при 280 мкм, характерным для нуклеотидов цитидина.

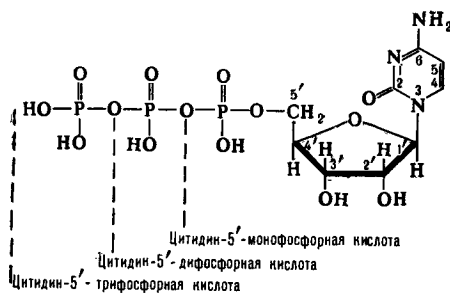
Ц. к. присутствуют во многих животных и растительных тканях, а также в дрожжах, откуда их выделяют экстракцией и хроматографией на ионообменных смолах. В организме Ц. к. образуются в результате взаимодействия цитидинтрифосфата (ЦТФ) с соответствующими фосфатами спиртов: холина, этаноламина, глицерина и т. д., путем реакций, катализи-

руемых *нуклеотидилтрансферазами*, напр.: ЦТФ + фосфохолин $\rightleftharpoons$ ЦДФ-холин + пиродифосфат. ЦДФ-холин и ЦДФ-этаноламин получены синтетически конденсацией цитидин-5'-монофосфата с фосфорилхолином или фосфорилэтаноламином в присутствии N,N' -дициклогексилкарбодимида. Синтетич. ЦДФ-холин — бесцветный аморфный, слегка гигроскопич. порошок со спектром поглощения, аналогичным спектру цитидинмонофосфата (см. *Цитидинфосфорные кислоты*).

Ц. к. играют важную роль в биосинтезе фосфолипидов, являясь донорами соответствующих спиртовых остатков при ферментативном построении молекулы фосфолипида. Так, ЦДФ-холин является донором остатка холина в синтезе *лецитинов* и *сфингомиелина*, ЦДФ-этаноламин — донором этаноламина в синтезе *коламинфосфатидов*. Аналогичную роль играет ЦДФ-диглицерид в синтезе *инозитфосфатидов*.

Лит.: Пасхина Т. С., в кн.: Успехи биол. химии, т. 3, М., 1959, с. 227; Кеннеди Е. П., в кн.: Труды V Международного биохимического конгресса. Симпозиум VII, М., 1962, с. 105; The enzymes, ed. P. D. Boyer [a. o.], v. 2, 2 ed., N. Y.—[a. o.], 1960, p. 63.

ЦИТИДИНФОСФОРНЫЕ КИСЛОТЫ — природные нуклеотиды, содержащие остатки цитидина,



рибозы и фосфорной к-ты. По степени фосфорилирования различают: цитидинмонофосфорные кислоты (ЦМФ) $C_9H_{14}N_3O_8P$, мол. в. 323,20; цитидиндифосфорную кислоту (ЦДФ) $C_9H_{15}N_3O_{11}P_2$, мол. в. 403,18; цитидинтрифосфорную кислоту (ЦТФ) $C_9H_{16}N_3O_{14}P_3$, мол. в. 483,15. В большинстве Ц. к. фосфорная к-та присоединена к 5-му углеродному атому рибозы; у цитидинмонофосфорных к-т наряду с ЦМФ-5' известны изомерные цитидин-2'- и 3'-монофосфорные к-ты, образующиеся при гидролизе нуклеиновых к-т. Ц. к. — бесцветные гигроскопичные вещества, хорошо растворимы в воде, нерастворимы в органич. растворителях. Соли Ц. к. с щелочными металлами растворимы в воде и нерастворимы в органич. растворителях. Ва-соль ЦМФ растворима в воде, плохо растворима в спирте, нерастворима в эфире; Ва-соль ЦДФ и ЦТФ плохо растворимы в воде, нерастворимы в органич. растворителях. Ц. к. хорошо адсорбируются на угле, имеют характерный спектр поглощения УФ-лучей. Нек-рые физич. и спектральные свойства Ц. к. приведены в таблице.

Химич. свойства Ц. к. определяются свойствами цитозина, пентозы и прочностью связи фосфорной к-ты. В щелочных условиях Ц. к. дезаминируется до производных урацила. При кислотном гидролизе легко расщепляется пиродифосфорная связь (15 мин., 1 и. к-та, 100°). Фосфорная к-та прочно связана с пентозой; при ее гидролитич. отщеплении происходит разрушение пентозы. Цветные реакции на пентозу и выделение пентозы для хроматографирования проводят после бромирования или восстановления Ц. к.

Для идентификации Ц. к. можно пользоваться хроматографич. методами, электрофорезом, цветными

Наименование Ц. к.	Т. пл., °C	α_D (H ₂ O), град.	pK'_{a_1}	pK'_{a_2}	pH	$\lambda_{\text{макс.}}$ мкм	$\epsilon_{\text{макс.}}$ · 10 ⁻³	ϵ_{280} · 10 ⁻³
ЦМФ-5'-	233 (с разл.)	+27,1 (14°C)	4,5	6,3	1—2,5	280	13,2	6,3
ЦМФ-2'-	240 (с разл.)	+21,4 (20°C)	4,3	6,2	6—12	271	9,2	7,6
ЦМФ-3'-	233 (с разл.)	+48 (25°C)	4,3	6,04	1—2,5	278	12,75	6,9
ЦДФ-5'-	—	—	4,6	6,4	6—12	270	8,89	7,75
ЦТФ-5'-	—	—	4,8	6,6	1—2,5	279	13,2	6,6
					6—12	271	9,2	7,6
					1—2,5	280	12,8	6,2
					6—12	271	9,1	7,4
					2	280	12,8	6,0
					7—11	271	9,0	7,4

реакциями на цитозин, пентозу и фосфорную к-ту. По скорости кислотного гидролиза судят о присутствии пирофосфорной связи. В качественных и количественных микроопределениях Ц. к. преим. применяют спектральные методы, а также специфич. энзиматич. реакции.

Получение Ц. к. из биологич. материала и синтез их фосфорилированием цитидина проводится методами, общими для всех нуклеотидов.

Ц. к. содержатся в тканях в свободном состоянии, играя роль коферментов в различных метаболит. процессах и выполняя функцию предшественников нуклеиновых к-т, и входят в состав нуклеиновых к-т. Коферментная функция Ц. к. особенно специфична в биосинтезе липидов. ЦДФ-холин, играя роль донора холина, участвует в синтезе фосфолипидов; выяснена роль Ц. к. в синтезе инозитолсодержащих липидов.

Известны соединения, аналогичные Ц. к. К ним, напр., относятся дезоксипитидинфосфорные к-ты, содержащие вместо рибозы дезоксирибозу. Из нуклеиновых к-т выделены соединения, содержащие вместо цитозина 5-метилцитозин, 5-оксиметилцитозин. Обнаружены также многочисленные производные Ц. к., большинство к-рых являются производными ЦДФ, содержащими холин, этаноламин, рибитол, глицерин.

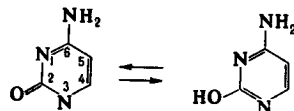
Лит.: The enzymes, ed. P. D. Boyer [а. о.], v. 2, N. Y. — L., 1960, p. 63; Henderson J. F., LePage G. A., Chem. Revs., 1958, 58, № 4, 645; Baddiley J., Hughes N. A., в кн.: Advances in enzymology, v. 22, N. Y., 1960, p. 157; The nucleic acids, ed. E. Ghargaff, J. N. Davidson, v. 1, N. Y., 1955; Methods in enzymology, ed. S. P. Colowick, N. O. Kaplan, v. 3, N. Y., 1957; Steiner R. F., Beers R. F., Polynucleotides, Amst., 1961; Chemical pathways of metabolism, ed. D. M. Greenberg, v. 2, N. Y., 1954, p. 263; Michelson A. M., The chemistry of nucleosides and nucleotides, L. — N. Y., 1963; Comprehensive biochemistry, ed. M. Florin, E. H. Stoltz, Amst. — L. — N. Y., 1963; Jordan D. O., The chemistry of nucleic acids, L., 1960; Кочетков Н. К., Торгов И. В., Ботвинник Л. М., Химия природных соединений, М., 1961.

ЦИТИЗИН C₁₁H₁₄N₂O, мол. в. 190,24 — алкалоид, выделенный из растений, принадлежащих к различным видам сем. бобовых (Leguminosae), а именно из ракитника (Cytisus), софоры (Sophora), улекска (Ulex), термопсиса (Thermopsis), баптизии (Baptisia) и др. Содержане Ц. колеблется от 1,03% (в U. europaeus) до 3% (в S. tomentosa). Ц. — кристаллы, т. пл. 155°, т. кип. 218/2 мм; $[\alpha]_D^{20} = -120^\circ$ (в воде); растворим в воде, спирте, ацетоне и хлороформе, трудно растворим в бензоле и эфире. Ц. — сильное двухкислотное основание, причем один из атомов азота имеет слабые основные свойства. Образует два ряда солей. Производные Ц.: пикрат, т. пл. 290°; перхлорат, т. пл. 298°; микролопат, т. пл. 270°; N-ацетат, т. пл. 240°. N-Метилцитизин, т. пл. 138°, $[\alpha]_D^{20} = -221^\circ$ (вода), —180° (спирт), встречается в растениях вместе с Ц. Строение Ц. подтверждено синтезами. При нагревании с иодистым водородом Ц. отщепляет аммиак и дает смесь двух веществ: α -цитизолина (6,8-диметилхино-

лона-2) и β -цитизолина (6,8-диметилхинолина). По физиологич. действию Ц. близок к никотину и относится к группе ганглионарных ядов. Менее токсичен, чем никотин (в 40 раз), и поэтому применяется в медицине в виде 0,15%-ного водного р-ра («Цититон») для возбуждения дыхания.

Лит. см. при ст. Хелидонин. А. Е. Васильев.

ЦИТОЗИН (2-окси-6-аминопиримидин) C₄H₅N₃O, мол. в. 111,1 — бесцветные кристаллы, т. пл. 320 — 325° (с разл.); раство-



рим в воде (0,77 г в 100 мл при 25°), мало растворим в спирте, нерастворим в эфире; pK_{a_1} 4,60, pK_{a_2} 12,16. Р-ры Ц. поглощают УФ-свет: $\lambda_{\text{макс.}}$ 276 мкм (рН 1—3), 287 мкм (рН 7—10), 282 мкм (рН 14); коэфф. молярной экстинкции $\epsilon_{\text{макс.}}$ 10³ при этих рН соответственно равны: 10,0, 6,13 и 7,86; $\epsilon_{280} \cdot 10^{-3}$: 6,0, 5,55 и 2,35.

Ц. — одно из *пиримидиновых оснований*, обладает основными свойствами, образует соли с кислотами и металлами, дезаминируется HNO₂, превращаясь в урацил, водородом в присутствии платинового катализатора восстанавливается до 4,5-дигидроурацила с освобождением аммиака. Восстановление Ц. облегчает разрыв кольца. При окислении Ц. превращается в дигидроизобарбитуровую к-ту, к-рая образует с FeSO₄ комплекс красного цвета. Для количественного определения Ц. можно использовать цветную реакцию бромированного Ц. с мышьяково-вольфрамовой к-той. При нагревании в сильных минеральных к-тах и щелочах Ц. дезаминируется до урацила. При взаимодействии с диазобензолсульфокислотой в щелочной среде р-р Ц. окрашивается в красный цвет.

Качественные и количественные методы исследования Ц., особенно микроопределения, основаны на хроматографич. и спектральных методах.

Ц. широко распространен в тканях животных, растений и в микроорганизмах, гл. обр. в составе нуклеотидов (см. Цитидинфосфорные кислоты), нуклеиновых к-т и цитидина. В нуклеиновых к-тах обнаружен 5-метилцитозин, а в нек-рых дезоксирибонуклеиновых к-тах — 5-оксиметилцитозин.

Ц. получают конденсацией мочевины или тиомочевины с эфирами ацетоуксусной, малоновой или циануксусной к-т или нагреванием урацила с P₂S₅; в образующемся 2,4-димеркаптопиримидине замещают одну из SH-групп на NH₂-группу. Последующий гидролиз меркаптоамина приводит к Ц.

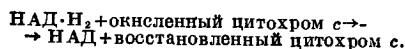
Лит. см. при ст. Цитидинфосфорные кислоты.

Л. Н. Боброва.

ЦИТОХРОМОКСИДАЗЫ — ферменты, катализирующие перенос электронов от восстановленных цитохромов на кислород (см. Цитохромы).

ЦИТОХРОМРЕДУКТАЗЫ — ферменты или ферментные системы класса *оксидоредуктаз*, катализирующие перенос электронов и (или) водорода от различных субстратов на цитохромы. Цитохромредуктазы делятся на две группы: 1) сложные системы ферментов, входящие в электроно-транспортные дыхательные цепи митохондрий животных тканей; 2) растворимые ферменты, имеющие относительно простые структуру и функции.

К первой группе Ц. относится, напр., никотинамид-аденин-динуклеотид (НАД·Н₂) — цитохром с редуктазная система митохондрий, катализирующая реакцию:



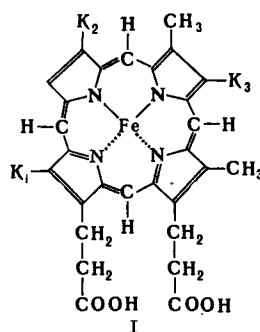
Система состоит из пяти компонентов, последовательно участвующих в окислительно-восстановительных превращениях: НАД·Н₂-дегидрогеназа, железосодержащий белок негеминной природы, убихинон, цитохром *c* и цитохром *c*₁.

НАД·Н₂-дегидрогеназа и железосодержащий белок образуют комплекс с мол. в. 78 000. Одна молекула комплекса содержит одну флавинадениннуклеотидную группу и четыре атома железа. Удаление ионов железа сопровождается уменьшением активности системы. Спектр поглощения комплекса характеризуется максимумами при 440, 355 и 275 м.к. При восстановлении дитионитом, натрийборгидридом и НАД·Н₂ интенсивность поглощения в видимой области существенно падает. Система специфична по отношению к НАД·Н₂; *Михаэлиса* константа K_m равна $1,9 \cdot 10^{-5}$ М/л. Активность системы подавляется цитратом, пирофосфатом, катионами Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и ингибиторами, блокирующими SH-группы. Перенос электронов с восстановленного убихинона на окисленный цитохром *c* осуществляется комплексом, состоящим из цитохромов *b* и *c*₁, и железосодержащего белка. Из индивидуальных растворимых Ц. сравнительно подробно изучена НАД·Н₂: цитохром *c* оксидоредуктаза, выделенная из бактерий в виде растворимого препарата и содержащая флавин-аденин-динуклеотидную простетич. группу (ФАД). Максимумы поглощения окисленной формы фермента 460, 370 и 275 м.к. При окислении полоса при 460 м.к. исчезает. Фермент высокоспецифичен по отношению к НАД·Н₂ (K_m $5,9 \cdot 10^{-5}$ М/л). Константы скорости переноса электронов от НАД·Н₂ на цитохром *c*, O₂ и неотетразолиум равны соответственно $7,4 \cdot 10^6$, $1,7 \cdot 10^4$ и $4,4 \cdot 10^5$ л/моль·мин. Активность фермента подавляется акрифлавином и реагентами на SH-группы. Другой индивидуальный фермент НАДФ·Н₂: цитохром *c* оксидоредуктаза дрожжей имеет мол. в. 75 000; его простетич. группа — ФАД, максимумы полос поглощения 455, 385 и 275 м.к.; ингибиторы: фенолы, атарбин; константы скорости восстановления O₂ и цитохрома *c* $8 \cdot 10^3$ и $5,3 \cdot 10^6$ л/моль·мин.

Лит.: Классификация и номенклатура ферментов, пер. с англ., М., 1962; Methods in enzymology, ed. S. P. Colowick, N. O. Kaplan, v. 2, N. Y., 1955, p. 688, 699; The enzymes, ed. P. D. Boyer, v. 7, N. Y., — L., 1963, p. 495.

Г. И. Лихтенштейн.

ЦИТОХРОМЫ — гемопротеиды, белки, содержащие железо, связанное с порфириновой группировкой (см. *Металлопротеиды*, *Оксидоредуктазы*).



Основная биологическая функция Ц. состоит в переносе электронов и (или) водорода посредством обратимого изменения валентности атома железа, входящего в состав гема (см. *Гемоглобины*). К числу Ц. относят все гемопротеиды, кроме гемоглобинов, каталаз и пероксидаз. Ц. состоит из белковых компонентов и простетических групп, структуры которых сходны со структурой гема гемоглобина, отличающаяся от них строением боковых цепей. В основу классификации Ц. (табл. 1) положена структура простетич. групп общей ф-лы (I). В зависимости от гема K₁, K₂ и K₃ имеют следующие значения:

Гем	K ₁	K ₂	K ₃
A	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{R} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH} \\ \parallel \\ \text{CHNR} \end{array}$
B	—CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{CH} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 \end{array}$
C	—CH ₃	$\begin{array}{c} \text{HCSR} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HCSR} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

R — алкильные радикалы или белковые группы.

Таблица 1. Классификация цитохромов

Группа цитохрома	Простетич. группа	α-Полоса феррогемохрома в щелочном р-ре, м.к.	Растворимость в эфире продукта обработки Ц. ацетоном + HCl
A	гем A	580—590	Растворим
B	гем B	556—558	Растворим
C	гем C	549—551	Нерастворим
D	гем D (дигидрожелесопорфирин)	600—620	Растворим

Практич. критериями для отнесения Ц. к определенной группе служат: а) положение α-полосы ком-

Таблица 2. Некоторые свойства цитохромов

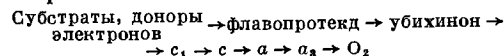
Цитохром	Полосы поглощения, м.к.		Окислительно-восстановительный потенциал Fe^{2+}/Fe^{3+} , в	Функция
	восстановленная форма	окисленная форма		
a	603 — 450	407	+0,29	Окисление Ц.
a ₁	603 — 445	—	—	Окисление Ц.
b	563 530 432	—	—0,05	Переносчик электронов при окислении сукцината
b ₂	557 528 424	—	—	Дегидрирование лактата
b ₅	556 526 423	—	+0,02	Переносчик электронов при окислении
c	550 521 415	407	+0,254	Переносчик электронов в процессе дыхания
c ₁	553 524 418	410	—	То же
c ₂	551 522 416	411	+0,30	То же
c ₃	556 526 420	415	+0,32	То же
f	555 525 423	413	+0,365	Переносчик электронов при фотосинтезе

плекса восстановленного гема с пиридином (пиридин-феррогемохрома) в щелочном р-ре; б) растворимость в эфире гемина, полученного обработкой Ц. смесью ацетона и соляной к-ты.

Каждая группа Ц. состоит из индивидуальных Ц., к-рые обозначаются соответствующими строчными латинскими буквами (a, b, c и т. д.). Известно около тридцати Ц. Некоторые свойства важнейших Ц. приведены в табл. 2.

Многие Ц. входят в качестве составных частей в т. наз. дыхательные системы, т. е. системы, переносящие электроны и водород от субстратов (сукцината или никотинамид-аденин-динуклеотидов) на кислород. В результате этой реакции осуществляется один из важнейших биологич. процессов — *фосфорилирование*, сопряженное с окислением.

В митохондриях животных тканей перенос электронов протекает по схеме:

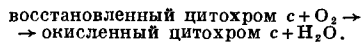


В бактериях перенос электронов в дыхательной цепи осуществляется цитохромами a₁, a₂, b₁, b₂, c₂

c_3 , c_4 , k -рые локализируются в основном в бактериальных мембранах.

Все Ц., кроме Ц. c , нерастворимы в воде. Их можно перевести в раствор путем обработки детергентами (желчные k -ты, бромид цетилдиметилэтил аммония) и протеолитич. ферментами. В кристаллич. виде получены Ц. с сердца свиньи, быка, лошади; различных рыб и дрожжей. Выделены и очищены цитохромы b_2 , b_3 , b_5 , c_3 , c_4 , c_5 . Ниже приводится краткая характеристика нек-рых Ц.

Цитохром a (цитохром оксидаза, цитохром c : O_2 — оксидоредуктаза, шифр 1.9.3.1) катализирует реакцию:



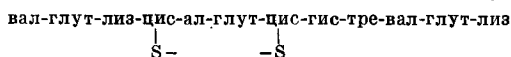
Ц. a нерастворим в воде, выделен из митохондрий после обработки солями желчных k -т в виде фрагмента мол. веса 70 000, содержит 2 атома меди и одну группу гема А. Магнитный момент окисленного гема соответствует одному неспаренному электрону. Первоначально этот фермент отождествлялся с цитохромной системой, состоящей из Ц. a и a_3 . Однако до сих пор не удавалось разделить эти соединения, поэтому существует мнение, что Ц. a и a_3 представляют окисленную и восстановленную форму одного и того же фермента. Активность восстановленной формы Ц. a подавляется окисью углерода. Установлено, что при этом образуются очень устойчивые в темноте комплексы с константой нестойкости, меньшей, чем $2 \cdot 10^{-6}$ М/л. На свету комплексы гораздо менее устойчивы и константа нестойкости возрастает до 10^{-5} М/л. Окисленная форма Ц. a неактивна в присутствии HCN, k -рая так же, как и CO, является эффективным ингибитором дыхательной цепи. Гидразин, фенилгидразин и гидроксилламин тормозят перенос электронов при концентрациях 10^{-3} М/л. Ц. a катализирует окисление цитохромом c цистеина, аскорбиновой кислоты, α -фенилэтилдиамина. Имеются данные, что в животных тканях, кроме Ц. a , имеются и другие системы, осуществляющие цитохромоксидазную функцию.

Ц. a_1 и a_2 вместе с одним из Ц. группы В участвуют в окислении Ц. c_4 и c_5 в дыхательной цепи бактерий. Простетич. группа Ц. a_2 , в отличие от других Ц. этой группы, представляет собой комплекс железа с дигидропорфирином.

Цитохром b выделен в виде фрагмента мол. веса 20 000; окисляется O_2 , не присоединяет ни CO, ни HCN. Ц. b_5 получен из микросом печени, обработанных липазой, имеет мол. вес 17 000 и одну гемовую группу.

Цитохром c — гемопротеид основного характера (изоэлектрич. точка при pH 11), мол. в. 13 000. Установлено, что в процессе дыхания Ц. c окисляется и восстанавливается. В восстановленной форме Ц. c диамагнитен, магнитный момент окисленной формы соответствует одному электрону на атом железа. В чистом виде восстановленный Ц. c окисляется H_2O_2 и феррицианидом; кислород окисляет Ц. c только в присутствии цитохром- c -оксидазы. Окисленный Ц. c восстанавливается гидросульфитом, цистеином, полифенолами, аскорбиновой k -той, водородом в присутствии платины, восстановленной формой никотинамид-аденин-динуклеотида в присутствии цитохром- c -редуктазы (см. *Цитохромредуктазы*).

Определена последовательность аминокислот в фрагменте белковой части Ц. c , прилегающей к гемму:



Цитохром c_1 , полученный из митохондрий, представляет собой полимер, мол. в. 40 000, состоящий из шести субъединиц, содержит четыре гемимовые группы на 1 макромолекулу.

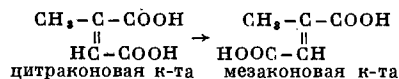
Каталитич. свойства Ц. и их важная биол. роль способствуют быстрому развитию химич., физико-химич. и биол. исследований в этой области.

Лит.: Диксон М., Уэбб Э., Ферменты, пер. с англ., М., 1961; Ферменты, под ред. А. Е. Браунштейна, М., 1964, с. 215; Сегерин С. Е., в кн.: Химические основы процессов жизнедеятельности, под ред. В. Н. Ореховича, М., 1962, с. 185; Классификация и номенклатура ферментов, пер. с англ., М., 1962; Грин Д., Флейшер С., в кн.: Горизонты биохимии, пер. с англ., под ред. Л. А. Тумермана, М., 1964; The enzymes, ed. P. D. Boyer, v. 8, 2 ed., N. Y.—L., 1963, p. 3—123; Dixon M., Webb E. C., Enzymes, 2 ed., L., 1964.

Г. И. Лихтенштейн.

ЦИТРАКОНОВАЯ И МЕЗАКОНОВАЯ КИСЛОТЫ

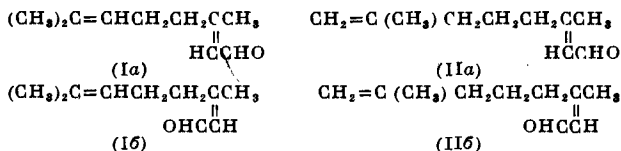
$C_8H_8O_4$, мол. в. 130,10 — *цис*- и *транс*-формы α -пропилен- α , β -дикарбоновой k -ты. Ц. и м. к. — гомологи малеиновой и фумаровой k -т, в связи с чем их часто называют метилмалеиновой и метилфумаровой k -тами. Цитраконовая k -та (Ц. к.) — бесцветные кристаллы, т. пл. 91° , растворима в воде, эфире, нерастворима в бензоле, сероуглероде, лигнине; $K_1 = 3,8 \cdot 10^{-3}$ (25°); легко (при перегонке) образует ангидрид (т. пл. 7°); нагреванием с NaOH может быть превращена в мезаконовую k -ту:



Мезаконовая k -та (М. к.) — бесцветные кристаллы, т. пл. $240,5^\circ$, растворима в спирте, эфире; умеренно растворима в воде, плохо — в хлороформе, сероуглероде, лигнине; $K_1 = 8,5 \cdot 10^{-4}$ (25°); не образует ангидрида. Важнейшие производные Ц. и м. к.: диметилвые эфиры (т. кип. Ц. к. $210-214^\circ$ и М. к. $205,5-206,5^\circ$); диэтиловые эфиры (Ц. к. 231° и М. к. 229°); дихлорангидриды (Ц. к. $95/18$ мм и М. к. $64-65/14$ мм). М. к. может быть получена гидролизом ее ангидрида, k -рый образуется при пиролизе лимонной k -ты (см. также *Итаконовая кислота*).

В. Н. Фросин.

ЦИТРАЛЬ (3,7-диметил-2,6-октадиеналь) $C_{10}H_{16}O$, мол. в. 152,23 — один из важнейших альдегидов эфирных масел; Ц. — главная часть нек-рых видов эвкалиптового масла; Ц. содержится в маслах: лимонной травы (70—85%), лимонном, имбирном, вербеновом и др. Природный Ц. — светло-желтое масло с сильным лимонным запахом, т. кип. $228-229^\circ$, $117-119/20$ мм; $d_4^{20} 0,8868$; $n_D^{20} 1,4875$; нерастворим в воде, смешивается со спиртом и эфиром; состоит из смеси двух геометрич. изомеров: *транс*-Ц. (Ia), или гераниаля (до 90%), и *цис*-Ц. (Iб), или нералаля, каждый из k -рых, кроме основной формы — изопропилиденовой (Ia и Iб), содержит примесь изопропенильной формы (IIa и IIб).

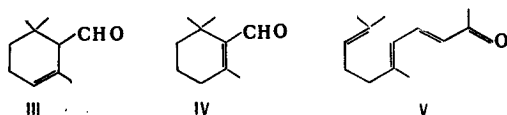


Гераниаль: т. кип. $229^\circ, 119^\circ/20$ мм; $d_4^{20} 0,8898$, $n_D^{17} 1,4895$; семикарбазон, т. пл. 164° ; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. $108-110^\circ$; под действием щелочи переходит в нераль.

Нераль: т. кип. $103^\circ/12$ мм, $d_4^{20} 0,8888$; $n_D^{20} 1,4900$; семикарбазон, т. пл. 171° ; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 96° .

Обе формы Ц. дают характерные производные с CNCH_2COOH : *транс*- и *цис*-дитриллидендианхисусные k -ты с т. пл. 122° и 94° ; с β -нафтиламином и пировиноградной k -той Ц. образует дитрилл- β -динхонияновую k -ту, т. пл. $198-200^\circ$; под действием минеральных кислот диклизируется, давая n -цимен; анид Ц. при действии конц. серной k -ты образует смесь циклич. альдегидов — α - и β -циклоцитраля (III и IV); конденсация с ацетоном приводит к псевдоацетонону (V), циклизацией k -рого

получают α - и β -ионы (см. Ионы), используемые в парфюмерии и в синтезе витамина А:



с бисульфитом Ц. дает смесь продуктов присоединения по альдегидной группе и по двойной связи; Ц. легко окисляется на воздухе; его выделяют из эфирных масел в виде бисульфитных соединений. Ц. применяют в парфюмерии и в пищевой промышленности, для синтетич. целей, в медицине, напр., как препарат, снижающий кровяное давление, в составе глазного лекарства.

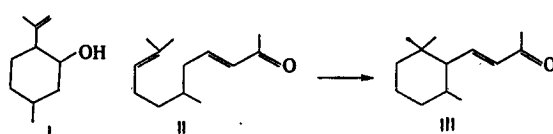
Лит.: The terpenes, v. 1, ed. J. L. Simonsen, L. N. Owen, 2 ed., Cambridge, 1947; Kirk, v. 1, N. Y., 1947, p. 336, v. 13, N. Y., 1954, p. 716—19. Л. С. Поваров.

ЦИТРОНЕЛЛАЛЬ (3,7-диметил-6-октеналь, родиналь) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO}$, мол. в. 154,25 — жидкость с приятным запахом, напоминающим лимонный; содержится в цитронелловом масле (до 30%), в нек-рых видах эвкалиптового масла, в лимонном и мелиссовом масле. Природный Ц. содержит примесь изомера с двойной связью в положении 7.

d-Ц.: т. кип. 206,9°, 90°/14 мм; d_4^{20} 0,855; n_D^{20} 1,4485; $(\alpha)_D^{15} = +13,09$; семикарбазон d-изомера, т. пл. 84°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 78°; l-Ц.: т. кип. 205—206°, 103,8°/27 мм; d_4^{15} 0,856; n_D^{20} 1,4570; $(\alpha)_D^{20} = -2,5$; семикарбазон l-изомера, т. пл. 91—92°.

Восстановлением Ц. получают цитронеллол; окисление дает цитронелловую к-ту; с β -нафтиламино и пировиноградной к-той дает характерное производное — цитронеллил- β -нафтопикхониновую к-ту (т. пл. 225°); легко циклизуется во вторичный спирт изопулегол (I); конденсацией Ц. с ацетоном получают дигид-

ропсевдоионон (II), циклизацией к-рого получают дигидроионон (III), используемый в парфюмерии.



В пром-сти Ц. получают фракционированием из цитронеллового масла или выделяют в виде бисульфитного соединения. Ц. используют в пищевой и парфюмерной пром-сти, а также для синтеза цитронеллола и др.

Лит.: The terpenes, v. 1, ed. J. L. Simonsen, L. N. Owen, 2 ed., Cambridge, 1947; Kirk, v. 1, N. Y., 1947, p. 336, v. 13, N. Y., 1954, p. 716—19. Л. С. Поваров.

ЦИТРУЛЛИН (δ -уреидоорнитин, α -амино- δ -уреидовалериановая к-та) $\text{H}_2\text{NCONH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, молекулярный в. 175,19; L-Ц. — кристаллич. вещество, т. пл. 222° (с разл.), $[\alpha]_D^{20} = +3,7^\circ$ (вода), растворим в воде, нерастворим в спирте. L-Ц. образует производные: хлоргидрат, т. разл. 185°; монопикрат, т. разл. 206°; монофлавинат, т. разл. 218°; амид, т. разл. 140°; медная соль, т. пл. 257—258°. Действие фосформолибденовой к-ты на концентрированные р-ры Ц. приводит к его осаждению. С нингидрином Ц. дает красно-фиолетовую окраску. В конц. р-рах щелочей Ц. разлагается на орнитин, CO_2 и NH_3 . При гидролизе аргинина в присутствии $\text{Ba}(\text{OH})_2$ образуется Ц. Препаративно Ц. получают из Cu-комплекса орнитина, CuO и мочевины. Выделяют Ц. из корневых клубеньков.

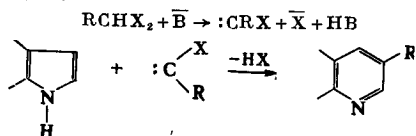
Ц. — заменимая аминокислота, встречается в свободном виде в соке арбуза и др. растений, а также в тканях животных и в крови.

В животном организме Ц. образуется из орнитина и превращается в аргинин, участвуя в орнитиновом цикле.

Лит. см. при ст. Фенилаланин.

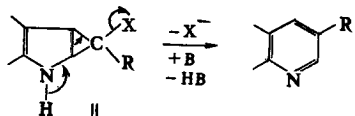
А. Е. Васильев.

ЧАМИЧАНА РЕАКЦИЯ — образование 3-замещенных пиридинов и хинолинов за счет расширения кольца пирролов или индолов при действии на них галокарбенов:



В Ч. р. вступают также 2,3- и 2,5-диметилпирролы, метил-, метокси- и диметилиндолы. Как источник галокарбенов в Ч. р. применяют хлороформ, бромформ, бензальгалогениды, хлористый и иодистый метилены. Ч. р. обычно проводят в спиртовом р-ре в щелочи при 50—70° с избытком галоформы. Применяют также как основание метиллитий и Na- или K-соли пиррола и индола. Продукты Ч. р. в нек-рых случаях образуются и в условиях *Реймера—Тимана реакции*. Иногда при Ч. р. побочно получают пирроленины и индоленины.

Механизм Ч. р., по-видимому, заключается в электрофильном присоединении галокарбена и перегруппировке образующегося производного циклопропана (II):



Вследствие низких выходов Ч. р. не приобрела сравнительного значения. Реакция открыта Г. Чамичаном в 1881.

Лит.: Wynberg H., Chem. Revs, 1960, 60, № 2, 180; Rees C. W., Smithen C. E., в кн.: Advances in heterocyclic chemistry, v. 3, N. Y.—L., 1964, p. 63. Ю. В. Зейфман.

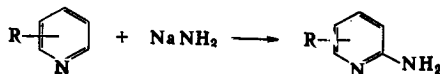
ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ УГЛЕРОД (тетрахлорметан) CCl_4 , а также другие галогенопроизводные метана (CF_4 , CBr_4 , CJ_4), см. Углерода галогениды.

ЧИСЛО ПЕРЕНОСА ионов — доля электричества, переносимая ионами данного типа. При пропускании электрич. тока через р-р электролита положительно заряженные ионы движутся к катоду, а отрицательно заряженные — к аноду. Благодаря разной подвижности катионы и анионы будут переносить неодинаковую часть тока. Ч. п. ионов одного типа равно отношению его подвижности к сумме подвижностей ионов обоих типов. Если подвижности катиона и аниона одинаковы, что, примерно, имеет место в водном р-ре KCl, то Ч. п. ионов обоих типов равны 0,5. Если Ч. п. катионов и анионов различаются, то при пропускании тока вблизи электродов происходят изменения концентрации р-ра. Так, при электролизе р-ра HCl вблизи катода концентрация к-ты будет больше, чем в анодном пространстве, так как подвижность иона H_3O^+ значительно больше, чем Cl^- . В 1 н. р-ре HCl Ч. п. катионов при 25° составляет 0,841, а анионов 0,159. Ч. п. зависит от концентрации

р-ра, при этом для сильных электролитов наблюдаются след. закономерности: если Ч. п. катионов близко к 0,5, то оно мало меняется с концентрацией; если Ч. п. больше 0,5, то оно возрастает с увеличением концентрации; если же Ч. п. меньше 0,5, то оно убывает с ростом концентрации р-ра. В случае слабых электролитов зависимость Ч. п. от концентрации р-ра более сложная.

Лит.: Робинсон Р., Стокс Р., Растворы электролитов, пер. с англ., М., 1963; Глессон С., Введение в электрохимию, пер. с англ., М., 1951. Ю. М. Поваров.

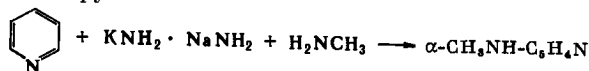
ЧИЧИБАВИНА РЕАКЦИИ. 1. Взаимодействие азотсодержащих гетероциклов с амидом натрия, приводящее к образованию α -аминопроизводных:



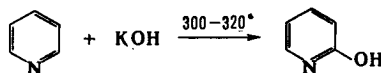
Аминирование проводят при кипячении гетероциклич. соединения в ароматич. углеводороде или диалкиланилине. Хорошие результаты дает также аминирование в жидком аммиаке при комнатной темп-ре. Реакция может быть с успехом применена к алкил- и диалкилпиридинам. Если оба α -положения заняты, то аминогруппа вступает в γ -положение.

В зависимости от условий реакции в пиридиновое кольцо можно ввести последовательно одну, две и даже три аминогруппы соответственно в α , α' - и γ -положения; третья аминогруппа вводится с большим трудом. В реакции могут участвовать также хинолины и изохинолины. Пиразины, пиримидины или тиазолы плохо аминируются.

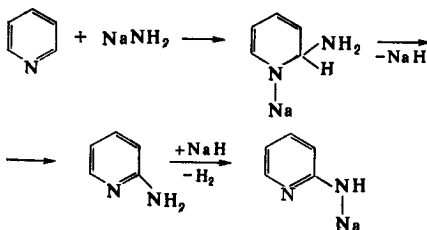
В пиридиновое кольцо удается вводить и алкиламиногруппы:



Аналогично аминированию в нек-рых случаях удается осуществить и гидроксילирование пиридинового кольца:



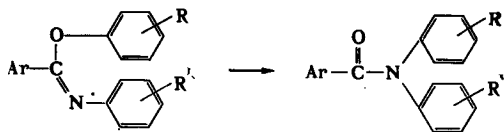
Механизм Ч. р. состоит в присоединении амида металла по связи $C=N$ с последующим отщеплением гидрида металла:



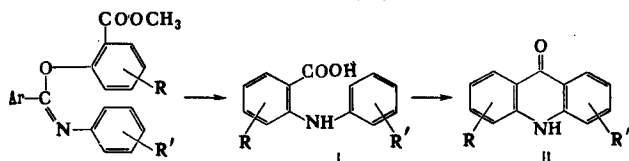
ЧУГАЕВА РЕАКЦИЯ — см. Ксантогеновая реакция.

ЧУГУН — см. Железа сплавы.

ЧЭПМЕНА ПЕРЕГРУППИРОВКА — термическая изомеризация ароматич. иминоэфиров в N-арилдифениламин:

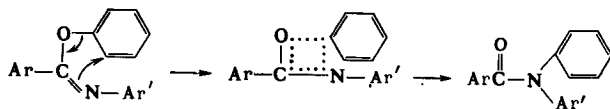


(R и R' — галогены, алкилы, NO₂, COOR'' и др.). Обычно иминоэфир нагревают 1—2 часа при 200—300° в продукт выделяют кристаллизацией; выходы достигают ~70—90%. N-арилдифениламин легко омыляются щелочами в соответствующие дифениламин; Ч. п.; напр., служит для получения N-арилантрапиловых к-т (I) и акридонов (II):

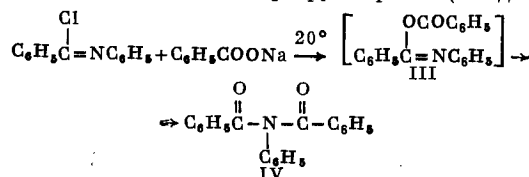


Реакция облегчается, когда R в арилоксигруппе исходного иминоэфира — электроакцепторный заместитель, и затрудняется в случае электронодонорного R. Заместители R' влияют противоположным образом. Такое влияние заместителей, а также внутримолекулярный характер Ч. п. хорошо описывает механизм, по которому миграция арильной группы от O к N происходит в четырехчленном переходном состоянии в результате нуклеофильной атаки мигрирующей

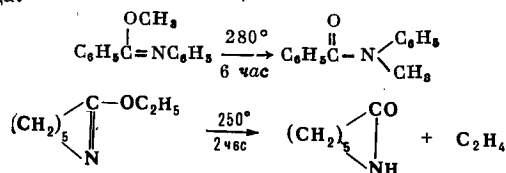
щей арильной группы азотом:



В соответствии с этим механизмом O-ацилиминоэфиры (III) изомеризуются настолько легко, что в большинстве случаев выделить их не удается — в реакции сразу образуются продукты перегруппировки (имида IV):



O-Метилиминоэфиры вступают в Ч. п., однако в случае высших гомологов происходит в основном элиминирование олефина и образование соответствующего амида:



Ч. п. является одним из важных методов синтеза замещенных дифениламинов и азотосодержащих гетероциклов. Реакция открыта в 1915, подробно изучалась А. Чэпменом с 1925.

Лит.: Schulenberg J. W., Archer S., Organ. Reactions, 1965, 14, 1; Curtin D. Y., Miller L. L., Tetrahedron Letters, 1965, № 23, 1869. Ю. В. Зейфман.

III

ШВЕЛЕВАНИЕ — см. *Полукоксование*.

ШЕЛЛАК — природная смола животного происхождения, вырабатываемая насекомыми (т. наз. лаковыми червецами), к-рые паразитируют на нек-рых древесных тропич. и субтропич. растениях. Ш. отдирают от коры дерева, обрабатывают горячей водой, промывают, расплавляют и фильтруют. По окраске различают темный, оранжевый и бледный Ш. Бесцветный Ш. можно получить отбелкой окрашенных сортов животным углем, хлорной известью или сернокислым натрием.

По составу Ш. — смесь смолы (75%), красящих веществ (7%), воска (6%), воды и нерастворимых соединений. Применяемый в технике Ш. обычно содержит 85% смолистого вещества и 15% воска; последний служит *пластификатором* шеллачных лаковых покрытий. В противоположность *смолам природным* растительного происхождения, к-рые содержат значительные количества к-т терпенового ряда, Ш., по видимому, состоит гл. обр. из алифатич. полиоксикислот. Свойства Ш. зависят от его происхождения. Ост-индийский Ш. размягчается при 65—75° и плавится при 115—120°; его кислотное число 35—80; число омыления 174—200; плотн. 1,007—1,036 г/см³. Ш. хорошо растворим в щелочах и в низших алифатич. спиртах, слабо — в бензоле и почти совсем нерастворим в бензине, жирах и маслах.

Введение Ш. увеличивает эластичность и механич. прочность смоляных, восковых и битуминозных масс; поэтому его применяют для изготовления спиртовых лаков, политуры, красок, сургуча, грампластин, роговых и янтарных композиций; он может быть использован для аппретирования тканей.

В электротехнике Ш. давно применяют как изоляционный материал для пропитки бумаги и картона, для изготовления миканита и т. д. Из-за малой термостойкости в последнее время Ш. вытесняется синтетич. смолами — глифталем (см. *Смола алкидные*).

ШИКИМОВАЯ КИСЛОТА [3, 4, 5-триоксипиридоксен-(2)-карбоновая кислота] C₇H₁₀O₆, мол. в. 174,16 — бесцветные игольчатые кристаллы; т. пл. 183,5—184,5°; [α]_D¹⁸ = —204,4° (в H₂O); хорошо растворима в воде, умеренно — в этаноле, кипящем ацетоне, плохо растворима в этилацетате и эфире, нерастворима в хлороформе и бензоле. Для идентификации Ш. к. используют легко кристаллизующиеся соли с бензиламином (т. пл. 133,5—134°) и гидразином (т. пл. 147—148°). При обработке разб. HCl в мягких условиях Ш. к. превращается в *n*-оксибензойную к-ту, при сухой перегонке — отщепляет CO₂ и образует фенол. При обработке Ш. к. амальгамой натрия в разб. HCl образуется дигидрошикимовая к-та.

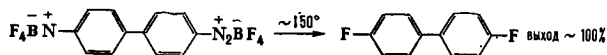
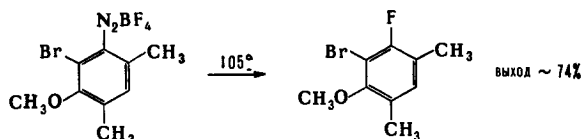
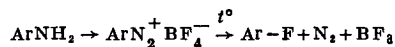
Для выделения Ш. к. из растительных материалов используют ионообменную хроматографию, а для об-

наружения — хроматографию на бумаге. На хроматограммах Ш. к. проявляют след. реактивами: NaJO₄ + KMnO₄ (желтая окраска); NaJO₄ + бензидин (белое пятно на серо-голубом фоне, через 5—10 мин. приобретает розовую окраску); Na₂B₄O₇ + KJ + H₃BO₃ + растворимый крахмал (желтое пятно, после нагревания в течение 5 мин. при 100°). Ш. к. найдена в большом числе высших растений и в ряде микроорганизмов; впервые выделена Эйкманом (1885).

Ш. к. — один из важнейших промежуточных продуктов в биосинтезе соединений ароматич. ряда (ароматич. аминокислоты, лигнин, флавоноиды, фенолкарбоновые к-ты, кумарины, фенольные алкалоиды и др.). Исходными продуктами для синтеза Ш. к. у растений служат фосфенолпировиноградная к-та и эритрозо-4-фосфат, конденсирующиеся в 2-кето-3-дезоксид-7-фосфо-D-арабогептоновую кислоту, из к-рой образуются последовательно 5-дегидрохинная, 5-дегидрошикимовая и шикимовая к-ты. Дальнейшие превращения Ш. к. в растениях связаны с ее фосфорилированием и через ряд промежуточных продуктов приводят к ароматич. аминокислотам (фенилаланин, тирозин). При действии на последние соответствующих ферментов возникают коричная и *n*-оксикоричная к-ты. Такой путь биосинтеза приводит к образованию гл. обр. *орто*- и *пара*-замещенных ароматич. ядер и именуется «путем через Ш. к.». Синтетически Ш. к. может быть получена из *транс*-, *транс*-1,4-диацетоксибутадиена и метилакрилата через стадию метилового эфира *цис*-3,6-диацетоксициклопексен-4-карбоновой кислоты.

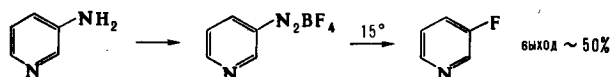
Лит.: Запроматов М. Н., Усп. биол. химии, 1964, 6, 264; его же, Биохимия катехинов, М., 1964; Davis B. D., в кн.: Symposium on amino acid metabolism, Baltimore, 1955; Neish A. C., в кн.: Biochemistry of phenolic compounds, L.—N. Y., 1964. М. Н. Запроматов.

ШИМАНА РЕАКЦИЯ — получение фторароматич. соединений разложением соответствующих борфторидов диазония:

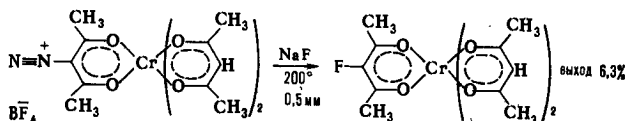


Обычно ароматич. амин диазотируют в солянокислом р-ре, затем добавлением HBF₄ или ее соли осаждают нерастворимый борфторид диазония и последний

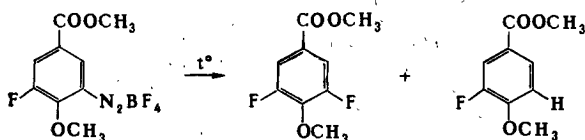
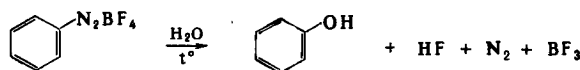
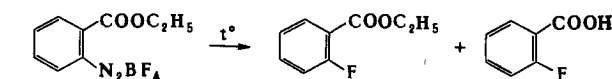
разлагают нагреванием. Ш. р. применима также и к гетероциклич. соединениям:



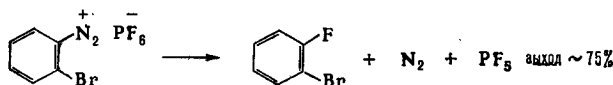
В Ш. р. могут участвовать квазиароматич. внутри-комплексные соединения:



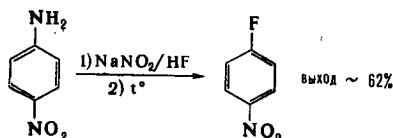
При Ш. р. иногда наблюдаются побочные реакции: омыление карбалкоксильных групп (выделяющимся BF_3), замена диазогруппы на гидроксил или водород:



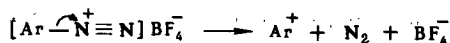
Часто при Ш. р. происходит значительное омыление. Для получения арилфторидов можно применять также гексафторфосфаты, гексафторарсиды и гексафторсиланы арильдиазониев, напр.:



Диазотирование ароматич. аминов в безводной фтористо-водородной к-те с последующим нагреванием р-ра фторида диазония также приводит к арилфторидам:



Механизм Ш. р. не вполне выяснен. Возможно, что промежуточно образуется арил-катион:



Ш. р. — один из основных методов получения моно- и дифторароматических соединений; открыта в 1927 Г. Бальдем и Г. Шиманом.

Лит.: Серрей А., Справочник по органическим реакциям, пер. с англ., М., 1962, с. 268; Роз А., в кн.: Органические реакции, сб. 5, пер. с англ., М., 1951, с. 155; Patai A. E., Leffler A. J., Aromatic fluorine compounds, N. Y., 1962, p. 12, 42; Suschitzky H., в кн.: Advances in fluorine chemistry, L., 1965, p. 1—30. Е. М. Рохлин.

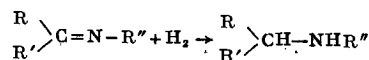
ШИФФА РЕАКЦИЯ — реакция для качественного обнаружения альдегидов с помощью р-ра фуксинсернистой к-ты. Раствор этот получают пропусканием сернистого ангидрида в 0,025%-ный водный р-р фуксина до обесцвечивания. Исследуемую пробу встряхивают в пробирке с 1—2 мл бесцветного р-ра фуксинсернистой к-ты. В присутствии альдегидов бесцветный р-р фуксинсернистой к-ты приобретает окраску от красной до сине-фиолетовой. Обычно проводят контрольный опыт. При нагревании р-р фуксинсернистой к-ты может краснеть. Щелочи и органич. основания мешают реакции. Обнаружению альдегидов, кроме формальдегида, мешает также большая кислотность среды. Поэтому значение pH исследуемых р-ров, перед добавленным фуксинсернистой к-ты, доводят до 3. Реакцию с фуксинсернистой к-той не дают, напр., ароматич. оксальдегиды, глюксаль, многие тщательно очищенные непредельные альдегиды. Напротив, нек-рые кетоны, напр. ацетон, с фуксинсернистой к-той дают положительную пробу.

Лит.: Губен-Вейль, Методы органической химии, т. 2, Методы анализа, пер. с англ., М., 1963, с. 431.

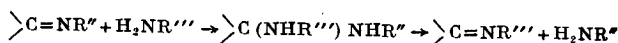
О. Ф. Гинзбург.

ШИФФОВЫ ОСНОВАНИЯ (азометиновые основания) — соединения общей формулы $\text{RR}'\text{C}=\text{NR}''$, где R и R' — водород, алкил или арил, R'' — алкил или арил; впервые получены Шиффом в 1864 конденсацией альдегидов с ароматич. аминами. Иногда к Ш. о. относят лишь соединения с R'' — арилом; их называют а и л м и Ш. о. — маслообразные или кристаллич. продукты, нерастворимые в воде, растворимые в спирте, эфире, бензоле и других органич. растворителях. Молекула Ш. о. (при R'' — арил) имеет неплоскую конфигурацию вследствие конкурентного взаимодействия π -электронов азометиновой группы и n -электронов азота с π -электронами ароматич. кольца. При кватернизации неподеленная пара атома азота блокируется и тогда молекула солей иминия приобретает плоскую конфигурацию. C=N-связь в Ш. о. в спектре комбинационного рассеяния дает характеристич. частоту в области 1650—1670 см^{-1} , для N-бензилиденанилинов в ИК-спектре C=N-связь характеризуется полосой поглощения в области 1613—1631 см^{-1} . Для энергии C=N-связи приводятся значения от 94 до 139,5 ккал, молекулярная рефракция группы C=N 1,26.

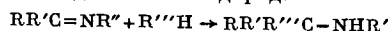
Ш. о. — слабые основания, в безводной среде образуют сол с к-тами, напр. хлоргидраты с к-тами Льюиса образуют комплексы. В водной среде Ш. о. под влиянием кислот гидролизуются до амина и альдегида; в щелочной водной среде большинство Ш. о. устойчивы; нек-рые N-замещенные имины кетонов гидролизуются даже влагой воздуха. Гидрированием Ш. о. получают вторичные амины:



Ш. о. присоединяют амины с образованием 1,1-диаминоалканов, к-рые легко распадаются на исходные соединения, либо с образованием иных Ш. о.:

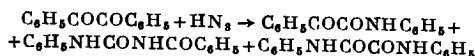


К Ш. о. способны присоединяться многие соединения, содержащие подвижный водород:

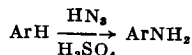
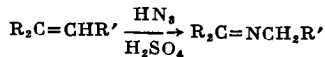


Напр., присоединяются ацетоуксусный и малоновый эфиры, кетоны, имины, ацетилен и др., а также галогены, эфиры фосфористой к-ты, карбены, кетоны и другие соединения. Со многими реагентами Ш. о. образуют гетероциклические соединения. Так, N-2-пропилиденанилин в присутствии HCl превращается в

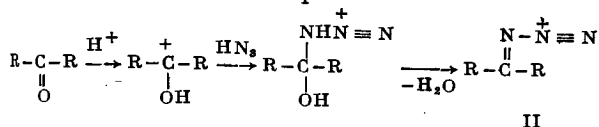
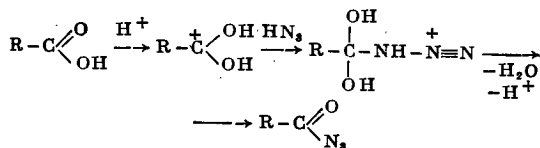
α -Дикетоны реагируют с HN_3 в нескольких направлениях:



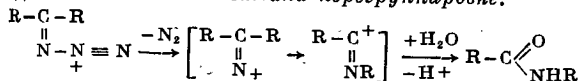
Ш. р. приложима также к олефинам и ароматич. углеводородам:



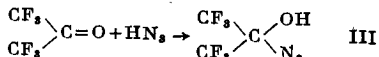
Основным преимуществом Ш. р. (по сравнению с родственными *Гофмана реакцией* и *Курциуса реакцией*) является одностадийность и часто лучшие выходы. Первой стадией Ш. р. является катализируемое K -тами присоединение HN_3 к карбонильной группе; дегидратация продукта присоединения приводит к азидазидам (I) в случае кислот или к азометинам (II) в случае альдегидов и кетонов:



Далее азидазиды претерпевают превращение, аналогичное *Курциуса реакции*, а азометины реагируют подобно оксима в *Бекмана перегруппировке*:



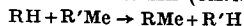
Перфторкетоны дают с HN_3 устойчивые продукты присоединения (III), не подвергающиеся перегруппировке:



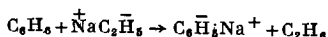
Реакция открыта К. Шмидтом в 1923.

Лит.: Серрей А., Справочник по органическим реакциям, пер. с англ., М., 1962, с. 269; Вольф Г., в кн.: Органические реакции, сб. 3, пер. с англ., М., 1951, с. 293; Вольф Г. Н., Наттер Дж., J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 4, 951. Н. П. Гамбарин.

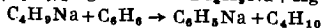
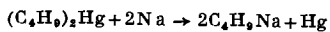
ШОРИГИНА РЕАКЦИЯ — металлизирование углеводородов Na-или K-алкилами (см. *Металлизирование*):



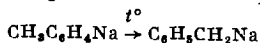
Метод основан на том, что более «кислые» углеводороды вытесняют менее «кислые» из металлалкилов. Предполагают, что промежуточно образуется карбанион металлалкила, K -рый атакует углеводород, отрывая протон:



Наибольшее значение Ш. р. имеет для синтеза *натрийорганических соединений*. Металлизирующими агентами служат обычно этил-, бутил- и амилметаллы, напр.:



В ряду Na-производных наблюдается перегруппировка, напр. толилатрия в бензилнатрий:



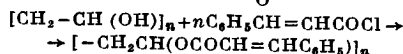
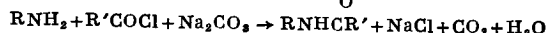
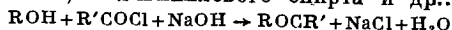
Металл вступает в o -положение к таким заместителям, как CH_3O , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ и др. При повышенной тем-

пературе происходит биметаллирование, причем второй атом металла вступает в m -положение к первому.

Ш. р. объясняют полимеризацию ненасыщенных углеводородов, вызываемую щелочными металлами, а также нек-рые аномалии синтезов по Вюрцу — Фиттигу. Реакция открыта П. П. Шорыгиним в 1910.

Н. А. Шиллер.

ШОТТЕНА — БАУМАНА РЕАКЦИЯ — метод ацилирования окси- или аминогрупп (первичных и вторичных) хлорангидридами карбоновых K -т в присутствии водного раствора щелочи или соды; Ш.—Б. р. можно применять и для ацилирования гидрореперекисей, поливинилового спирта и др.:



Ш.—Б. р. применяют для защиты аминогрупп в аминокислотах при синтезе пептидов. Ацилирующими агентами в Ш.—Б. р. обычно служит трудногидролизующиеся хлорангидриды ароматич. кислот (хлористый бензоил, n -нитро- или 3,5-динитробензоил-хлорид), а также хлорангидриды высших алифатич. кислот ($\text{C}_{10}-\text{C}_{18}$).

Ацилирование легкогидролизующимися хлорангидридами (напр., COCl_2) можно проводить в инертных растворителях (эфир, хлороформ, бензол) в присутствии порошка щелочи или соды; особенно удобно вести ацилирование в пиридине, служащем одновременно растворителем и акцептором для HCl . Вместо пиридина часто применяют $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ или $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Ш.—Б. р. используют в лабораторной и промышленной практике. Метод впервые применен Шоттеном в 1884 для ацилирования аминов и затем Бауманом в 1886 для ацилирования спиртов.

Лит.: Гринштейн Дж., Винид М., Химия аминокислот в пептидах, пер. с англ., [М.], 1965, с. 387; Soppa G. N. O., Chem. Revs, 1953, 52, № 2, 252. Ю. В. Зейфман.

ШРЕДЕРА УРАВНЕНИЕ — математич. выражение, устанавливающее зависимость между величинами темп-р и теплот плавления твердых тел и их растворимостью в жидкостях. Ш. у. было выведено в 1890 И. Ф. Шредером. В литературе часто приводится под названием уравнения Шредера — Ле Шателье, т. к. Ле Шателье вывел это уравнение в 1894. Ш. у. описано в ст. *Растворимость* под № 9.

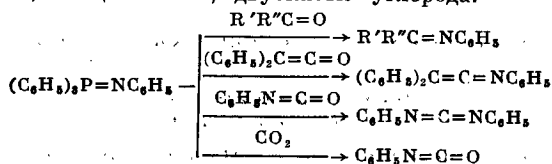
ШРЕДИНГЕРА УРАВНЕНИЕ — основное уравнение квантовой механики. Установлено Э. Шредингером в 1925. С помощью Ш. у. определяется функция, характеризующая состояние микрочастицы и получающая название волновой функции («пси»-функции). Подробнее см. *Квантовая механика*.

ШТАРКА ЯВЛЕНИЕ — расщепление уровней энергии атома в достаточно сильном электрич. поле. Может быть непосредственно наблюдаемо в оптич. спектрах атома, а также методами радиоспектроскопии. Открыто И. Штарком в 1913. Ш. я. возникает не только при излучении, но и при поглощении (т. н. обратное Ш. я.). При наблюдении перпендикулярно полю (поперечный эффект) часть компонент расщепленной спектральной линии поляризуется продольно, а другая часть — перпендикулярно полю. При наблюдении вдоль поля часть компонент исчезает (поляризованные продольно), а остальные оказываются неполяризованными. Величина смещения новых линий, появившихся в результате расщепления, пропорциональна напряженности электрич. поля (при $E \ll 10^5$ в/см). При $E > 10^5$ в/см эта зависимость становится квадратичной. Ш. я. имеет место также и в переменных электрич. полях, что используется для модуля-

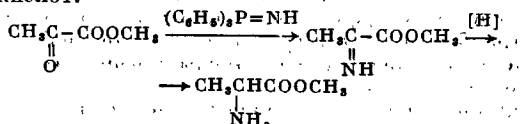
ции частоты в микроволновой спектроскопии. Большое значение для химии комплексных соединений имеет исследование расщепления уровней энергии ионов в комплексных соединениях, к-рое обусловлено действием внутренних электрич. полей, создаваемых окружающими ионы частицами.

Лит.: Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Квантовая механика, 2-изд., М.—Л., 1963 (Теор. физика, т. 3); Соболев И. И., Введение в теорию атомных спектров, М., 1963.

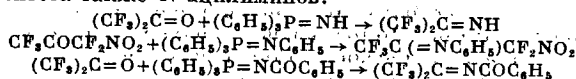
ШТАУДИНГЕРА РЕАКЦИЯ — метод замены атома кислорода карбонильной группы иминогруппой NR с помощью трифенилфосфиниминов; Ш. р. осуществлена с ароматич. альдегидами и кетонами, кетонами, изоцианатами, двуокисью углерода:



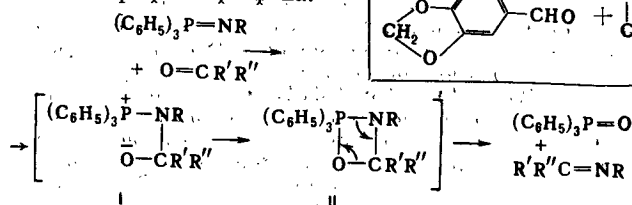
Ш. р. позволяет получать α-аминокислоты из α-кетокислот:



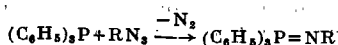
Ш. р. удобна для получения иминофторкетонов, напр. перфторацетона, для к-рых неприменимы обычные методы синтеза иминов. Вследствие высокой электрофильности фторкетонов реакция протекает в мягких условиях и может быть использована для синтеза также N-ацилиминов:



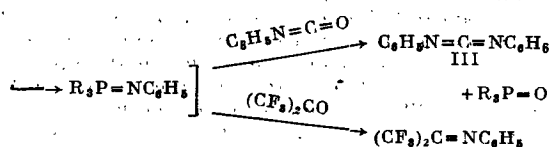
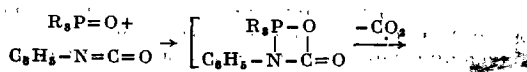
Механизм Ш. р. вполне аналогичен механизму Виттига реакции: в результате нуклеофильной атаки фосфинимина на углерод карбонильной группы промежуточно образуется бетаин I или четырехчленный аддукт II, к-рый распадается на имин и окись трифенилфосфина:



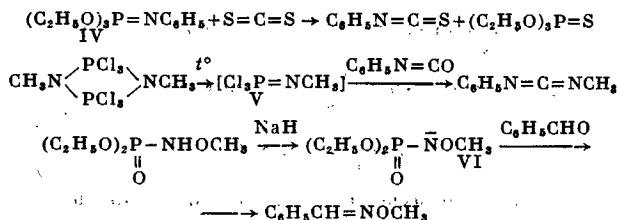
Необходимые для реакции фосфинимины получают взаимодействием алкил-, арил- или ацилазидов с трифенилфосфином (Штаудингер):



а также взаимодействием изоцианатов с окисями третичных фосфинов. Фосфинимин реагирует далее либо со второй молекулой изоцианата с образованием карбодимида (III), либо с другим карбонильным соединением с образованием имина и регенерацией окиси:



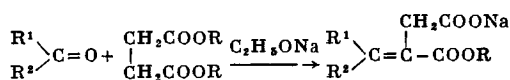
Ш. р. может быть проведена не только с иминофосфоранами, но и рядом других реагентов. В аналогичную реакцию вступают триалкиламидофосфаты (IV), фосфазены (V), анион амидофосфата (VI):



Реакция открыта Г. Штаудингером в 1919.

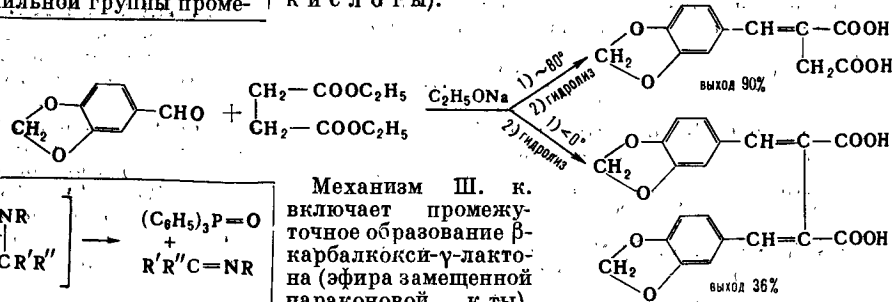
Лит.: Trippett S., Quart. Revs London, 1963, 17, № 3, 406; Зейфман Ю. В., Гамбарян Н. П., Кнунянц И. Л., Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, № 3, 450. Ю. В. Зейфман.

ШТОББЕ КОНДЕНСАЦИЯ — метод получения кислых эфиров алкилиденянтарных к-т реакцией альдегидов или кетонов с янтарным эфиром в присутствии оснований (C_2H_5ONa) , $(CH_3)_3COK$, NaN и др.):

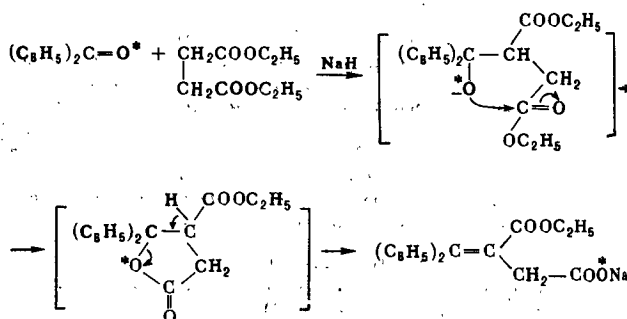


Обычно смесь эквимолекулярных количеств реагентов в эфире оставляют на холоду, через несколько дней нагревают, обрабатывают водой и подкисляют. Кислый эфир, как правило, омыляют гидроокисью бария или едкого натра. Для труднореагирующих карбонильных соединений метиленовый компонент и основание берут иногда в большом избытке.

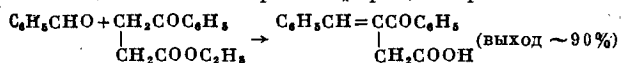
В Ш. к. вступают как алифатич., так и ароматич. альдегиды и кетоны. Часто, особенно при пониженной темп-ре, в Ш. к. вступает 2 моля карбонильного соединения на 1 моль янтарного эфира, причем образуются диалкилиденянтарные к-ты (ф у л ь г е н о в ы е к и с л о т ы):



Механизм Ш. к. включает промежуточное образование β-карбалкокси-γ-лактона (эфира замещенной паракеновой к-ты), что доказано выделением соответствующих промежуточных продуктов, а также опытами с меченым кислородом:



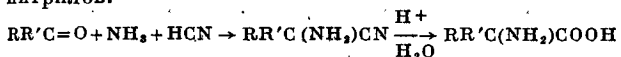
Побочно при III. к. почти всегда образуются продукты *Клайзена конденсации* и карбинолы за счет восстановления карбонильного соединения. Эти побочные реакции подавляются при использовании *трет-бутилового эфира янтарной к-ты* и *трет-бутилата калия*. Из альдегидов при III. к. побочно образуются также продукты *Канниццарро реакции* и *альдольной конденсации*. В реакцию, аналогичную III. к., вступают и нек-рые другие метиленовые компоненты, помимо янтарных эфиров, напр.:



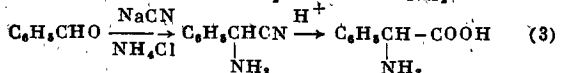
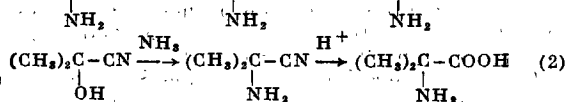
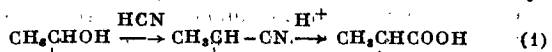
III. к. широко применяют для получения замещенных янтарных к-т, а также разнообразных лактонов, полициклич. ароматич. соединений, ниданов, тетраонов и веществ, родственных *стероидам*. Реакция открыта Г. Штоббе в 1893.

Лит.: Серрей А., Справочник по органическим реакциям, пер. с англ., М., 1962, с. 273; Джонсон У. С., Доб Г. Х., в кн.: Органические реакции, сб. 6, пер. с англ., М., 1953, с. 7. Е. М. Рохлин.

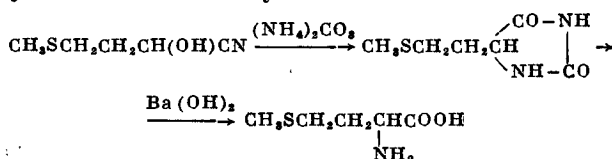
ШТРЕККЕРА РЕАКЦИЯ — метод синтеза α -аминокислот из карбонильных соединений, аммиака и синильной к-ты с последующим гидролизом α -аминитрилов:



Известны варианты III. р., относящиеся к стадии синтеза α -аминитрилов. Их получают действием HCN на α -оксимины (1), реакцией NH_3 с α -циангидринами (2), взаимодействием карбонильных соединений с NH_4CN или, что особенно удобно, со смесью NaCN и NH_4Cl (3) (см. *Зелинского — Стадникова реакция*). Полученный по одному из вариантов α -аминитрил омыляют затем конц. соляной к-той в α -аминокислоту:



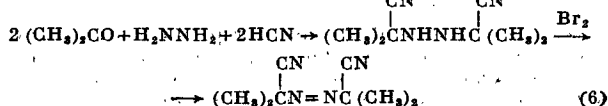
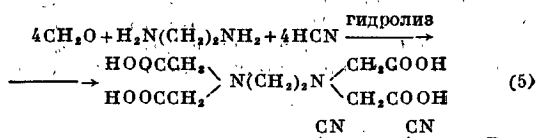
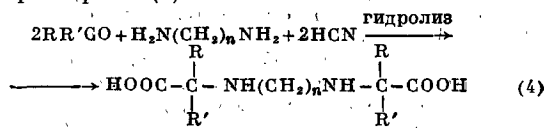
Часто циангидрин или аминитрил превращают действием $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в гидантоин (реакция Б у х е р е р а — Б е р г а), из к-рого щелочным гидролизом получают α -аминокислоту:



III. р. осуществима для алифатич., алициклич. и ароматич. альдегидов и кетонов. Применение первичных или вторичных аминов вместо NH_3 позволяет получать N-замещенные аминокислоты:



III. р. с алкилендиаминами и гидразином используют для получения N, N'-алкилен-бис-аминокислот (4), *этилендиаминтетрауксусной кислоты* (5) и азо-бис-изобутиронитрила (6):

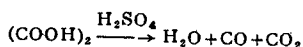


Особенно большое значение III. р. имеет для промышленного и лабораторного синтеза α -аминокислот, напр. метионина, аланина, валина и др. Реакция открыта А. Штреккером в 1850.

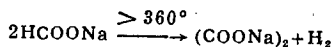
Лит.: Houben-Weyl, 4 Aufl., Bd 8, Stuttgart, 1952, S. 279; Bd 11/2, 1958, S. 305; Greenstein J. P., Winitz M., Chemistry of amino acids, v. 3, N. Y., 1961, p. 1824, 2559, 2751. Ю. В. Зейфман.

Ш

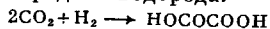
ЩАВЕЛЕВАЯ КИСЛОТА $\text{HOOC}-\text{COOH}$ — простейшая двухосновная кислота насыщенного ряда, бесцветные кристаллы; т. пл. $189,5^\circ$; в 100 г воды растворяется Щ. к.: 10 г (20°) и 120 г (100°); в 100 г абс. спирта растворяется: 24 г (15°); в 100 г эфира — 1,3 г (15°); нерастворима в бензоле, хлороформе, бензине; с водой образует гидрат состава $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, т. пл. $101,5^\circ$. Щ. к. — сильная органич. к-та, $K_1^{25} = 3,6 \cdot 10^{-2}$, $K_2^{25} = 6,4 \cdot 10^{-5}$; она образует два ряда солей — оксалатов — кислые и средние; Са, Th и ряд других солей Щ. к. нерастворимы в воде. Известны молекулярные соединения кислых оксалатов с Щ. к., напр. $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ («кисличная соль»). Щ. к. образует кислые и средние эфиры, амиды и др. производные. Действием конц. серной к-ты Щ. к. разлагается:



Щелочные соли Щ. к. легко образуют комплексные соединения, напр. $\text{K}_2\{\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\}$. Щ. к. образуется при брожении углеводов под действием нек-рых грибов (*Aspergillus niger*, *Penicillium oxalicum* и др.) и бактерий, а также при окислении гликоля, глиоксали, омылении дициана и т. д. Получается Щ. к. разложением ее солей серной к-той. Соли Щ. к. получают пиролизом солей муравьиной кислоты выше 360° :



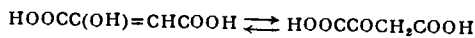
Разработан промышленный способ получения Щ. к. из двуокиси углерода и водорода:



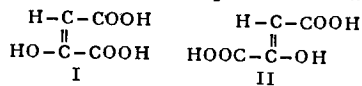
Щ. к. и ее соли применяют при ситцепечатании как протраву; в аналитич. химии — для осаждения Са, Th, редких земель, для установления титра в перманганатометрии и алкалметрии и др. Щ. к. ядовита; весьма токсичен ее дихлорангидрид — оксалилхлорид.

Лит.: Химические реактивы и препараты, под общ. ред. В. И. Кузнецова, М.—Л., 1953. Р. Н. Стерлин.

ЩАВЕЛЕВОУКСУСНАЯ КИСЛОТА (кетоянтарная кислота) $\text{HOCC}(\text{OH})=\text{CHCOOH}$, мол. в. 132,07. Может существовать как в энольной, так и кетонной форме:



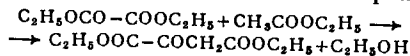
Кристаллич. Щ. к. — енол, существующий в виде цис-изомера (I, оксималеиновой к-ты) и транс-изомера (II, оксифумаровой к-ты):



Цис-изомер — бесцветные кристаллы, т. пл. 452° (из ацетона — бензола); константа диссоциации $K_a = 2,505 \cdot 10^{-3}$ (17°); растворим в воде, спирте, ацетоне, этилацетате; умеренно растворим в диэтилкетоне; нерастворим в бензоле, хлороформе, лигроице. Транс-

изомер — бесцветные кристаллы, т. пл. 184° (из ацетона — бензола); $K_a = 2,76 \cdot 10^{-3}$ (17°); растворим в воде, спирте, диэтилкетоне; нерастворим в бензоле и хлороформе; при нагревании (50°) переходит в цис-изомер.

Щ. к. устойчива на холоду, в кислых р-рах декарбоксилируется. Щ. к. может быть получена при осторожном окислении яблочной к-ты, омылением ангидрида оксималеиновой к-ты или щавелевой к-ты с уксусного эфира, образующегося при конденсации диэтилового эфира щавелевой к-ты с этилацетатом в присутствии алкоголята натрия:



Количественно Щ. к. определяют колориметрически в виде 2,4-динитрофенилгидразона, образующегося из Щ. к., или манометрически — измерением объема CO_2 , выделившегося при декарбоксилировании Щ. к. Щавелевоуксусный эфир (т. кип. $131-132^\circ/24 \text{ мм}$) — ценный продукт, являющийся исходным веществом для многих органич. синтезов. Под действием щелочей он может претерпевать «кислотное расщепление» на щавелевую и уксусную к-ты или «кетонное расщепление» на пировиноградную к-ту и CO_2 .

Щ. к. — важное биол. соединение, принимающее участие в цикле трикарбоновых кислот и в процессах переаминирования; содержится во всех животных и растительных тканях и в микроорганизмах.

Лит.: Каррер П., Курс органической химии, пер. с нем., Л., 1962. В. Б. Спиричев.

ЩЕЛОЧИ — хорошо растворимые в воде основания, создающие в водном р-ре большую концентрацию гидроксильных ионов. К Щ. относятся гидроксиды металлов главных подгрупп I и II групп периодич. системы Менделеева и гидроксиды аммония NH_4OH . Гидроксиды щелочных металлов, напр. LiOH , KOH , NaOH , являются самыми сильными основаниями и наз. едкими Щ. Гидроксиды щелочноземельных металлов — $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — более слабые основания. Щ. — твердые, белые, весьма гигроскопичные вещества. Процесс их растворения сопровождается выделением большого количества теплоты. Растворы Щ. окрашивают лакмус в синий цвет, фенолфталеин — в красный. Щ. разъедают ткани, особенно животные. На практике к Щ. относят более широкий круг химич. соединений, а именно: гидросульфиды щелочных металлов — KSH , NaSH и др. (сернистые Щ.); калиевые и натриевые соли угольной к-ты — K_2CO_3 и Na_2CO_3 (углекислые Щ.); буру $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и многие другие соли, образованные сильными основаниями и слабыми к-тами. Сода и поташ назывались алхимиками мягкими Щ., в отличие от едких Щ. К летучим Щ. в 18 в. относили карбонат аммония и раствор аммиака. Щ. широко применяют во многих отраслях пром-сти (см. Натрия гидроксид, Калия гидроксид и др.).

ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ — химич. элементы: *кальций* Ca, *стронций* Sr, *барий* Ba и *радий* Ra, относящиеся к главной подгруппе II гр. периодич. системы Менделеева. Происхождение названия связано с тем, что окислы этих металлов (по терминологии алхимиков — «земли») сообщают воде щелочную реакцию. Внешняя электронная оболочка атомов Щ. м. содержит 2 *s*-электрона, ей предшествует законченная оболочка из 8 *p*-электронов. Щ. м. — типичные электроположительные элементы, приближающиеся по химич. свойствам к *щелочным металлам*. Химически Щ. м. очень активны, их активность возрастает от кальция к радю.

ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ — химич. элементы: *литий* Li, *натрий* Na, *калий* K, *рубидий* Rb, *цезий* Cs и *франций* Fr (радиоактивный элемент), составляющие главную подгруппу I гр. периодич. системы Менделеева. Названы щелочными потому, что их гидроксиды — самые сильные основания (*щелочи*). Внешняя электронная оболочка атомов Щ. м. содержит 1 *s*-электрон, ей предшествует законченная оболочка из 8 *p*-электронов. Щ. м. обладают большими атомными радиусами, низкими потенциалами ионизации и вследствие этого крайне электроположительны (легко отдают валентный электрон) и химически активны; их активность возрастает от Li к Cs (и Fr).

ЭБОНИТ — продукт высокой степени вулканизации натурального или синтетич. каучука серой; связанной серы в Э. ок. 32%, что соответствует ф-ле $(C_6H_9S)_2$. Э. обычно темно-бурого или черного цвета. Нек-рые свойства Э. приведены ниже:

Плотность	$>1,14$
Предел прочности при разрыве, кг/см ²	700
Относительное удлинение при разрыве, %	3
Теплопроводность, ккал/сек. см. град	39.10 ⁻⁵
Водопоглощение, % (на воздухе)	0,005—0,02
Диэлектрич. проницаемость (1000 гц)	2,82
Уд. объемное электрич. сопротивление, ом.см.	(2,6+8,4) · 10 ¹⁸
Электрич. прочность, кВ/мм	~20
Тангенс угла диэлектрич. потерь (1000 гц)	5,1 · 10 ⁻³

Э. хорошо поддается механич. обработке; негигроскопичен, не адсорбирует газов, стоек к действию к-т и щелочей, набухает в сероуглероде и нефтепродуктах, растворяется в парафине при темп-рах выше 300° с выделением сероводорода. При действии солнечного света вследствие окисления изоляционные свойства Э. понижаются. Размягчается Э. обычно между 70° и 80° и при остывании снова затвердевает; при темп-рах $\geq 200^\circ$ обугливается не плавясь.

Применяемый для изготовления Э. каучук должен быть совершенно чист от загрязнений, ведущих к образованию пузырей, понижающих электроизоляционные свойства и затрудняющих механич. обработку. Самые ценные сорта Э. содержат только каучук (~ 66 вес. ч.) и серу (~ 34 вес. ч.).

В качестве наполнителей для Э. применяют эбонитовую пыль, тальк, пемзу, белую сажу, инфузорную землю и др. Сажу вводят в небольших количествах (3—5%) для окраски Э. в черный цвет (большие дозировки сажи ухудшают диэлектрич. свойства).

Э. выпускается в виде пластин, стержней и трубок и применяется для изготовления электротехнич. изделий, особенно таких, к-рые должны быть стойки к действию к-т (аккумуляторные бакл), а также тары для хранения к-т и щелочей.

ЭБУЛИОСКОПИЯ — определение повышения температуры начала кипения раствора по сравнению с темп-рой кипения чистого растворителя. Как и криоскопия, Э. используется для определения молекулярного веса растворенного вещества, активности растворителя и растворенного вещества или степени диссоциации слабого электролита. Э. основана на Рауля законе, согласно к-рому давление насыщенного пара над раствором нелетучего вещества в летучем растворителе уменьшается пропорционально его концентрации. При постоянном давлении это вызывает повышение темп-ры кипения раствора по сравнению с темп-рой кипения чистого растворителя на величину $\Delta t_{\text{кип.}}$, равную:

$$\Delta t_{\text{кип.}} = E c \quad (1)$$

где c — концентрация раствора, выражаемая обычно в молях растворенного вещества на 1000 г растворителя,

а E — молекулярное повышение темп-ры кипения, или эбулиоскопич. постоянная. Если M — мол. вес растворенного вещества, g — его количество (в г), а G — количество растворителя (в г), то концентрация раствора будет: $c = g \cdot 1000 / MG$, откуда

$$M = E \frac{g \cdot 1000}{\Delta t_{\text{кип.}} G} \quad (2)$$

Величина E зависит только от свойств растворителя и может быть найдена либо опытным путем, либо рассчитана по термодинамич. соотношению:

$$E = \frac{RT^2}{1000l}$$

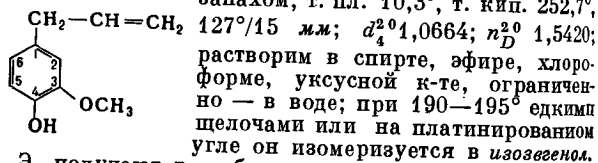
где T — темп-ра кипения чистого растворителя по абс. шкале, l — его уд. теплота испарения, R — универсальная газовая постоянная.

Ур-ние (2) справедливо только для разб. р-ров неэлектролитов. Если же растворенное вещество в р-ре диссоциирует, то в ур-ние (2) вводят т. н. коэфф. Вант-Гоффа i , показывающий, во сколько раз возрастает число молей растворенного вещества в результате диссоциации. Определив опытным путем i , можно рассчитать степень диссоциации α слабого электролита по ф-ле: $i = 1 + \alpha(m-1)$, где m — число частиц, на к-рые распадается соединение при диссоциации.

Для определений мол. веса вещества методом Э. измеряют темп-ру кипения чистого растворителя. Затем берут отвешенное количество чистого растворителя, вносят в него навеску изучаемого вещества и измеряют темп-ру начала кипения полученного раствора при помощи того же термометра (или той же термобары). Точность определения мол. весов методом Э. — порядка нескольких процентов. Э. требует очень точного определения разности темп-р кипения растворителя и раствора. Поэтому возникает необходимость принимать меры предосторожности против перегрева раствора, влияния колебаний внешнего давления и изменения концентрации раствора в результате испарения растворителя. Ввиду указанных трудностей Э. получила менее широкое распространение, чем криоскопия.

Лит.: Киреев В. А., Курс физической химии, 2 изд.; М., 1956.

ЭВГЕНОЛ (3-метоксн-4-окснллилбензол) $C_{10}H_{10}O_2$, мол. в. 164,20 — бесцветная жидкость с гвоздичным запахом; т. пл. 10,3°, т. кип. 252,7°;



Э. получают гл. обр. из природного сырья, напр. из гвоздичного масла, главной составной частью и душистым веществом к-рого он является. Э. содержится также и в нек-рых других эфирных маслах. Он может быть получен синтетически, напр. из *гваякола*. Метиловый эфир Э. — бесцветная жидкость, т. кип. 248—

249°; бензоат Э., т. пл. 70,5°; Фенилкарбамат, т. пл. 95,5°.

Э. применяют в парфюмерии и, после превращения в изовангел, для получения *ванилина*. В. Н. Фросин.

ЭВТЕКТИКА — 1) Э в т е к т и к а ж и д к а я — жидкий р-р, к-рый может при данном давлении находиться в равновесии с твердыми фазами, число к-рых равно числу компонентов системы; эти фазы выделяются при отнятии теплоты, при сообщении же теплоты растворяются. В зависимости от числа твердых фаз, могущих находиться в равновесии с Э. жидкой, различают Э. двойную (в двойной системе), Э. тройную (в тройной системе) и т. д. Э. жидкая затвердевает при постоянной темп-ре. 2) Э в т е к т и к а т в е р д а я — продукт затвердевания Э. жидкой. Твердая Э. плавится при постоянной темп-ре, образуя Э. жидкую. Строение Э. твердой отличается тонкой структурой. Э. твердая характеризуется тем, что она более низкоплавкая, чем близкие по составу к ней сплавы данных компонентов. В прежнее время постоянство состава и точки плавления Э. дали повод считать ее химич. соединением. Однако видимая в микроскоп гетерогенность твердой Э. и зависимость ее точки плавления от давления послужили опровержением этого взгляда. 3) Э в т е к т и к а — сокращенное название э в т е к т и ч е с к о й т о ч к и, т. е. точки на *диаграмме состояния*, изображающей состав и состояние (темп-ру и давление, если оно переменное) жидкой Э., находящейся в равновесии с твердыми фазами.

Лит.: Аносов В. Я., Погодин С. А., Основные начала физико-химического анализа, М.—Л., 1947.

ЭВТЕКТИЧЕСКАЯ ТОЧКА — см. *Эвтектика*.

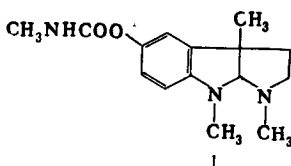
ЭВТЕКТОИД — продукт распада твердого р-ра при отнятии от него теплоты, когда число выделяющихся фаз (находящихся в равновесии с раствором) равно числу компонентов системы. Эвтектоидное превращение подобно эвтектическому (см. *Эвтектика*) и отличается лишь тем, что распадается не жидкий, а *твердый раствор*. Область диаграммы состояния вблизи эвтектоидной точки похожа на область той же диаграммы вблизи эвтектич. точки.

ЭДЕСТИН — глобулярный белок семян конопли, мол. в. 310000, константа седиментации 12,8 единиц Сведберга, константа диффузии $D=3,93 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$, изоэлектрич. точка при pH 5,5. Э. растворяется в воде только в присутствии нейтральных солей (растворимость повышается при нагревании до 30°). В растворах Э. стабилен при pH 7—10, в сильно кислой и щелочной среде диссоциирует на субъединицы. Химич. состав Э. (в %): 3,81 глицина, 4,10 аланина, 4,85 серина, 3,15 треонина, 3,19 пролина, 0 оксипролина, 5,40 валина, 4,74 изолейцина, 6,78 лейцина, 5,64 фенилаланина, 4,38 тирозина, 1,12 триптофана, 1,04 цистина/2, 2,14 метионина, 11,43 аспарагиновой к-ты, 18,67 глутаминовой к-ты, 15,48 аргинина, 2,54 гистидина, 2,54 лизина, 2,53 амидного азота. Для получения кристаллов Э. обезжиренные, измельченные семена конопли экстрагируют 5%-ным р-ром NaCl в воде при 50—55°, экстракт медленно охлаждают до 5°.

Лит.: Велки, под ред. Г. Нейрата и К. Бейли, пер. с англ., т. 3, ч. 1, М., 1958; Advances Protein Chem., 1963, 18, 308.

Л. Н. Викторова.

ЭЗЕРИН (физостигмин) $C_{15}H_{21}N_3O_2$, мол. вес 275,34 — главный алкалоид, извлекаемый эфиром из кала-



барских бобов (*Physostigma venenosum* Balt.), сем. бобовых (Leguminosae). Общее содержание алкалоидов в растении невелико ~ 0,05—0,3%. Э. (1) кристаллизуется в двух формах, т. пл. 86—87° и 106—107° (последняя форма более устойчива), $[\alpha]_D = -82^\circ$

($CHCl_3$), —120° (C_6H_6). Э. легко растворим в спирте, эфире и хлороформе, трудно — в воде; он неустойчив, особенно в растворах, и под действием света и воздуха окрашивается. Э. — слабое основание, дает хорошо кристаллизующиеся соли: сульфат, т. пл. 140—142°, салицилат, т. пл. 186°, хлороплатинат, т. пл. 180°, хлораурат, т. пл. 163—165°, пикрат, т. пл. 118°. Э. образует желтый р-р в азотной к-те, краснеющий при нагревании. Раствор сульфата Э. с разб. щелочью дает белый осадок, к-рый в избытке щелочи становится красным (рубрезерин). Э. — сложный эфир метилкарбаминовой кислоты и аминоспирта *эзеролина*, при щелочном гидролизе образует последний, а также CO_2 и метиламин. Строение Э. подтверждено синтетами. Биогенетически Э. связан с *триптофаном*.

По физиологич. действию Э. — ингибитор холинэстеразы, его связь с ней в 300 раз прочнее, чем связь холинэстеразы с ацетилхолином. Салицилат Э. несколько более стоек, чем сам Э.; его применяют как парасимпатикотропное средство; он вызывает сужение зрачка и вместе с пилокарпином применяется при лечении глаукомы. Э. используют при лечении заболеваний, связанных с нарушениями периферич. и центральной нервной системы, а также в ветеринарии для усиления перистальтики кишечника. Э. — одно из лучших противоядий при отравлениях атропином и курапином. Э. очень токсичен, его высшая разовая доза — 0,001 г, суточная доза — 0,003 г. Известны многочисленные синтетические заменители Э., напр. *прозерин*.

Лит. см. при ст. *Хинин*.

А. Е. Васильев.

ЭЙНШТЕЙНА ЗАКОН — см. *Фотохимия*.

ЭЙНШТЕЙНИЙ (Einsteinium) Es — радиоактивный химич. элемент с п. н. 99, относится к *актинидам*.

ЭКВИВАЛЕНТ ХИМИЧЕСКИЙ — весовое количество химич. элемента, соединяющееся с 1 (точнее 1,00797) весовой частью водорода или заменяющее 1 весовую часть водорода в соединениях. Нек-рое время, по предположению Г. И. Гесса (1845), Э. х. называли в России паем. Э. х. численно равен отношению атомного веса элемента к его валентности в данном соединении. Грамм-эквивалент численно равен Э. х., выраженному в граммах.

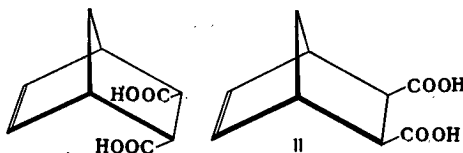
ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ТОЧКА — см. *Титриметрический анализ*.

ЭКВИВАЛЕНТНЫЙ ВЕС — отношение атомного веса химич. элемента к его валентности. См. *Эквивалент химический*.

ЭКВИВАЛЕНТОВ ЗАКОН — один из законов химии, устанавливающий, что элементы всегда соединяются между собой в определенных весовых количествах, соответствующих их *эквивалентам химическим*.

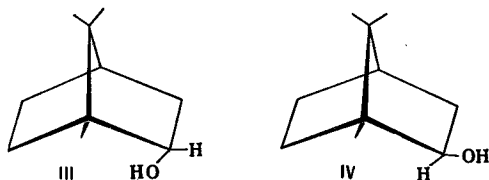
ЭКЗАЛЬТОН (циклопентадеканон) — один из пераратов *мускуса*.

ЭКЗО-, ЭНДО- — приставки, означающие «внешний», «внутренний». 1) В физич. химии употребляются в терминах «*экзотермические реакции*» и «*эндотермические реакции*» (химич. процессы с выделением или поглощением теплоты). 2) В органич. химии — приставки для обозначения зависимости конфигу-



рации от расположения атомов водорода или заместителей в алициклич. соединениях с дополнительным мостиком. Так, в к-те [I] связи с карбоксильными

группами направлены к циклич. системе (эндо-форма); тогда как в стереоизомерной к-те (II) эти связи направлены в сторону от цикла (экзо-форма). Аналогичные отношения наблюдаются у борнеола с эндо-положением гидроксильной (III) и изоборнеола с экзо-ориентацией того же заместителя (IV).



Лит.: Терентьев А. П., Потапов В. М., Основы стереохимии, М.—Л., 1964, с. 128—31. Я. Ф. Комиссаров.

ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ — химич. реакции, сопровождающиеся выделением теплоты. Экзотермическими являются процессы сгорания топлива, реакции нейтрализации, большая часть реакций образования химич. соединений из простых веществ (см. *Теплота образования*) и др. Количество теплоты, выделяющейся в какой-нибудь данной реакции, зависит не только от химич. природы веществ, но и от агрегатного состояния исходных веществ и продуктов реакции и от условий проведения реакции — темп-ры, концентрации реагирующих веществ, изменения объема в ходе реакции и др. Напр., реакция $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ при проведении ее при постоянном давлении и темп-ре 25° сопровождается выделением 68,317 ккал при образовании одной грамм-молекулы жидкой воды и 57,798 ккал при образовании того же количества водяного пара, различаясь на величину теплоты испарения воды.

ЭКСТИНКЦИЯ — см. *Поглощение света*.

ЭКСТРАГИРОВАНИЕ (экстракция) — процесс разделения смеси жидких или твердых веществ с помощью извлекающих (селективных) растворителей (экстрагентов). Физическая сущность Э. состоит в переходе извлекаемого (экстрагируемого) вещества из одной фазы (жидкой или твердой) в фазу жидкого экстрагента при их взаимном соприкосновении.

Э. включает след. основные операции: 1) приведение в контакт (смешение) исходной смеси веществ и экстрагента; 2) механич. разделение образующихся двух фаз; 3) удаление и регенерацию экстрагента из каждой фазы. При Э. из р-ров исходный растворитель и экстрагент должны быть взаимно не растворимы или только ограниченно растворимы друг в друге. Регенерация экстрагента из рафината и экстракта может производиться *дистилляцией, выпариванием, кристаллизацией, высаливанием* и др. методами.

Применяемый экстрагент должен обладать след. особенностями: 1) селективностью; 2) легкой регенерируемостью; 3) возможно большим отличием от исходного растворителя по плотности и низкой вязкостью (для облегчения расслаивания фаз); 4) химич. инертностью, возможно меньшей летучестью, нетоксичностью, доступностью и низкой стоимостью.

Достоинствами процесса Э. являются: 1) низкие рабочие темп-ры; 2) рентабельность извлечения ценных компонентов и вредных примесей из разбавленных р-ров; 3) возможность разделения смесей, состоящих из близкостроительных компонентов, а также азеотропных смесей; 4) возможность выгодного сочетания с *ректификацией*; 5) относительная простота аппаратуры и доступность ее автоматизации.

Экстрагирование из жидкостей. Процесс Э. управляется законами диффузии и равновесного распределения и описывается ур-ниями *массообмена*. Отношение концентрации экстрагируемого вещества в равновесных экстракте (у) и рафинате (х) наз. коэфф.

распределения: $K_p = y/x$. В практич. процессах Э. линейный закон распределения часто нарушается; величина K_p оказывается функцией концентрации. Условием равновесного распределения компонента между двумя жидкими фазами при постоянных темп-ре и давлении является равенство активностей (а) в каждой фазе. Так как активности равны произведению коэфф. активности на концентрацию, то $a = \gamma_y y = \gamma_x x$, где γ_y и γ_x — коэфф. активности распределяемого компонента в фазах экстракта и рафината. Из этой зависимости следует, что $K_p = y/x = \gamma_x/\gamma_y$. При полной взаимной не растворимости экстрагента и исходного растворителя фазовое равновесие представляют в диаграмме $y-x$ (рис. 1, а), на к-рой каждой определенной темп-ре соответствует своя линия равновесия (изотерма). В случае частичной взаимной растворимости экстрагента и исходного растворителя для изображения и расчета процесса Э. применяют диаграммы равновесия в плоскости равностороннего треуголь-

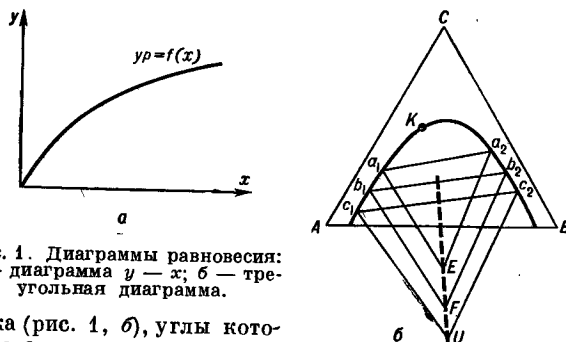


Рис. 1. Диаграммы равновесия: а — диаграмма $y-x$; б — треугольная диаграмма.

ника (рис. 1, б), углы которого соответствуют чистому исходному растворителю (А), чистому экстрагенту (В) и растворенному веществу (С). Каждой точке внутри треугольника соответствует тройная смесь, в к-рой концентрации компонентов А, В и С измеряются длинами перпендикуляров, опущенных на противоположные стороны. В плоскости треугольника каждой темп-ре соответствует своя кривая растворимости — бинадальная кривая, отделяющая области гомогенных и гетерогенных р-ров. Точки на обеих ветвях последней, изображающие равновесные жидкие фазы, соединяются прямыми — конодами, напр. a_1, a_2 . Коноды обычно не параллельны стороне треугольника АВ, т. к. компонент С имеет неодинаковую растворимость в А и В; поэтому критич. точка К не является экстремальной на бинадальной кривой. С ростом концентрации компонента С в тройной смеси составы равновесных жидких фаз постепенно сближаются вплоть до их совпадения в критич. точке К. В зависимости от физико-химич. свойств компонентов тройной смеси и в частности числа пар компонентов (из возможных трех) с ограниченной взаимной растворимостью возможны различные типы диаграмм равновесия, одна из к-рых в качестве примера приведена на рис. 1, б. Влияние темп-ры на фазовое равновесие трехкомпонентных жидких систем может быть отражено при графич. изображении фазового равновесия в пространстве трехгранной призмы, по высоте к-рой отсчитывается темп-ра. Для характеристики состояния системы при определенных темп-рах используются изотермич. сечения этой пространственной диаграммы, имеющие, в частном случае, вид, представленный на рис. 1, б. При этом влияние темп-ры на вид этих сечений различно у разных систем. Напр., бинадальная кривая для системы *н-пропанол — н-пропилацетат — вода* практически не изменяется в темп-рном интервале $20-35^\circ$, но коноды заметно изменяют свой угол наклона; бинадальная кривая для системы *диэтил-*

амин — толуол — вода резко изменяется при повышении темп-ры от 20° до 58° вследствие роста взаимной растворимости компонентов. Никаких определенных закономерностей здесь пока не установлено.

В пром-сти применяют разнообразные технологич. схемы экстракционных процессов, из коих простейшая — однократная Э. — представлена на рис. 2. После смешения р-ра, содержащего W кг исходного растворителя и x_0 кг/кг экстрагируемого вещества с D кг экстрагента, смесь разделяется в отстойнике на рафинат и экстракт с концентрациями экстрагируемого вещества — соответственно x и y . Материальный баланс процесса в случае взаимной нерастворимости исходного растворителя и экстрагента ($Wx_0 = Wx + Dy$) изображается в диаграмме $y-x$ (рис. 2) прямой AB ,

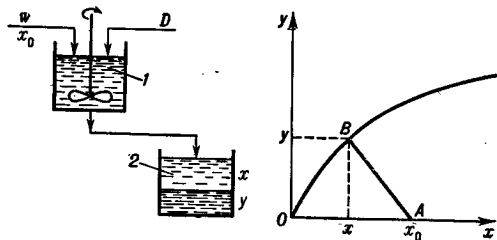


Рис. 2. Схема и изображение процесса однократной экстракции: 1 — смешение; 2 — расслаивание.

точки к-рой соответствуют концентрациям экстракта и рафината на различных стадиях процесса. При этом, если коэфф. распределения $K_p = \text{const}$, то $x = Wx_0/(W + K_p D)$. Так как максимальная разделятельная способность однократной Э. ограничена одной теоретич. ступенью равновесия (см. *Массообмен*), то при ее использовании достигается лишь ограниченное извлечение вещества.

Степень экстракции возрастает в случае подачи экстрагента несколькими последовательными порциями по схеме перекрестной экстракции (рис. 3). Непрерывный процесс осуществляется в нескольких последовательно установленных аппаратах (на схеме 1, 2, 3 ..., n) с подачей в каждой из них D/n экстрагента.

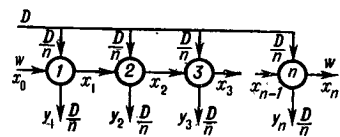


Рис. 3. Схема процесса перекрестной экстракции: 1, 2, 3 ..., n — экстракторы.

При $K_p = \text{const}$ концентрация экстрагируемого вещества в рафинате после n экстракций равна $x_n = x_0/(1 + DR/Wn)^n$. На практике обычно ограничиваются значениями $n=4-6$.

Наиболее эффективны непрерывные процессы Э., осуществляемые в многоступенчатых аппаратах при противотоке исходного р-ра и экстрагента. В этом случае наиболее полно используется движущая сила процесса массообмена, а заданная степень Э. достигается при наименьшем расходе экстрагента. Схема простейшего процесса в случае взаимной нерастворимости исходного растворителя и экстрагента приведена на рис. 4. Здесь число теоретич. ступеней равновесия определяется ступенчатым построением между кривой распределения и рабочей линией.

Рис. 4. Схема процесса непрерывной противоточной экстракции: 1, 2, 3, 4, 5 — контактные устройства экстракционной колонны; $x_1, x_2, x_3, \dots$ — концентрация извлекаемого вещества в исходном растворе; $y_1, y_2, y_3, \dots$ — концентрация извлекаемого вещества в экстракте; x_0, y_0 — начальная концентрация извлекаемого вещества в исходном р-ре и экстракте; W и D — массовые потоки исходного р-ра и экстрагента.

ей, ур-ние к-рой определяется из материального баланса процесса (см. *Массообмен и Ректификация*).

При $K_p = \text{const}$ и неизменяющихся по длине аппарата потоках исходного р-ра и экстрагента число теоретич. ступеней равновесия n или концентрации экстрагируемого вещества в рафинате x_n , выходящем из колонны, имеющей n ступеней, определяется по ур-нию:

$$x_n = \frac{S^n (S-1)}{S^{n+1}-1} x_0 + \frac{y_0}{K_p} \frac{S^n-1}{S^{n+1}-1}$$

где x_0 и y_0 — концентрации экстрагируемого вещества в исходном р-ре и поступающем экстрагенте, кг/кг; $S=W/K_p D$ — фактор экстракции; W и D — массовые потоки исходного р-ра и экстрагента, кг/час.

В случае частичной взаимной растворимости экстрагента и исходного растворителя процесс многоступенчатой противоточной Э. можно изобразить в плоскости треугольной диаграммы (рис. 5), где точка F характеризует состав

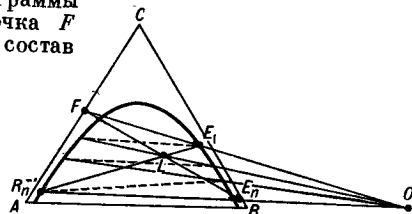


Рис. 5. Расчет процесса непрерывной противоточной экстракции в треугольной диаграмме.

исходной смеси, а точка R_n — состав рафината. Если состояние экстрагента определяется точкой E_n , то можно найти точку L (по правилу рычага), характеризующую р-р, получающийся в результате смешения исходного р-ра и экстрагента. Точка E_1 , соответствующая составу экстракта, лежит на пересечении продолжения прямой $R_n L$ с бинальной кривой. Проведя лучи через точки F и E_1 и R_n и E_n до их пересечения, получают полюс O . Число теоретич. ступеней равновесия, потребное для осуществления заданного процесса разделения, определяется путем последовательного построения конод (пунктирные линии) и лучей из точки O ; искомое число ступеней определяется числом конод.

Для повышения концентрации извлекаемого вещества в экстракте и большего его исчерпывания из рафината во многих случаях прибегают к схеме Э. с т. наз. обратной флегмой. Сущность этого процесса сводится к частичному отделению экстрагента от экстракта и исходного растворителя от рафината и обратному возвращению нек-рых долей этих фракций в колонну навстречу уходящим потокам. В этом случае повышается концентрация уходящего экстракта. Возврат части маточника приводит в отдельных случаях к лучшему исчерпыванию извлекаемого вещества.

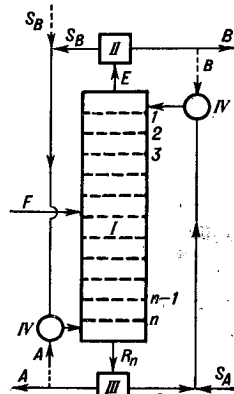


Рис. 6. Схема установки непрерывного действия для экстрагирования двумя растворителями: I — колонна; II — установка для регенерации экстрагента S_B ; III — установка для регенерации экстрагента S_A ; IV — дополнительные смесители (в случае работы с флегмой); 1, 2, 3, ..., $n-1$, n — ступени; F — исходный р-р; E — сырой экстракт; R_n — сырой рафинат; A , B — экстрагируемые компоненты.

При экстракционном разделении нескольких компонентов (A , B ...), особенно при их близкой растворимости, часто используется Э. с двумя экстрагентами (рис. 6), при к-рой исходная смесь поступает в сред-

ную часть колонны, один из экстрагентов подается в верхнюю часть колонны, другой — в нижнюю. В таком процессе компонент А переходит в фазу одного экстрагента, а компонент В — в фазу другого.

Некоторые конструкции многоступенчатых аппаратов для непрерывной противоточной Э. схематически изоб-

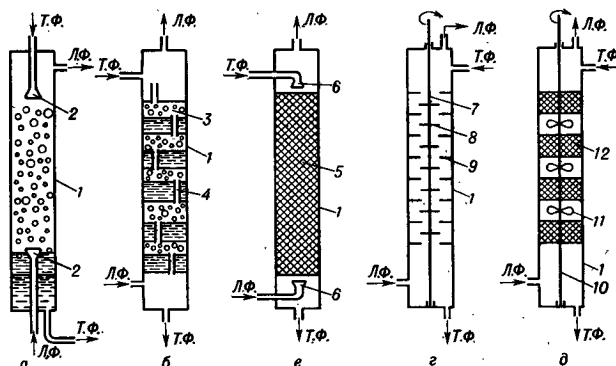


Рис. 7. Схемы экстракционных колонн: а — распылительная колонна; б — колонна с ситчатыми тарелками; в — насадочная колонна; г — роторно-дисковый экстрактор; д — колонна с чередующимися смесительными и отстойными насадочными секциями (колонна Шейбелля); 1 — колонна; 2 — распылители; 3 — ситчатая тарелка; 4 — переливные трубки; 5 — насадка; 6 — распылители; 7 — вал; 8 — плоский ротор; 9 — кольцевые перегородки; 10 — вал; 11 — мешалка; 12 — насадка; Л. Ф. — легкая фракция; Т. Ф. — тяжелая фракция.

ражены на рис. 7. Эффективность этих аппаратов обычно оценивается, кпд отдельных ступеней или высотой (длиной), эквивалентной теоретич. ступени равновесия (ВЭТТ), или высотой единицы переноса массы (ВЕП) (см. *Массообмен и Ректификация*).

В пром-сти получили также распространение простые по конструкции аппараты типа «смеситель-отстойник», состоящие из смесительных и отстойных камер (рис. 8), часто размещенных в одном корпусе. Такие аппараты, применяемые в ряде многотоннажных производств (капролакта, обесфееноливание сточных вод и др.), обладают высоким кпд ступени ($\approx 90\%$). Диаметр их доходит до 6 м, высота до 4 м, а производительность превышает $100 \text{ м}^3/\text{час}$. В последние годы значительное распространение

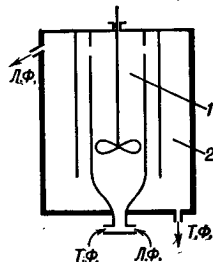


Рис. 8. Экстракционные аппараты типа «смеситель-отстойник»: 1 — смесительная камера; 2 — отстойная камера.

получили ящичные экстракторы (рис. 9), представляющие собой разновидность смесительно-отстойных аппаратов. В последних вертикальными перегородками отделены ступени, каждая из которых состоит из смесительной и отстойной камер. В каждой ступени движение фаз прямоточное, а по ап-



Рис. 9. Ящичный экстрактор: 1 — камера смесительная; 2 — жалюзийная перегородка; 3 — отстойная камера; 4 — граница раздела фаз; 5 и 6 — резьбовые трубки с перекрывающимися окнами; 7 — рециркуляционная трубка; 8 — всасывающий коллектор; 9 — турбинная мешалка.

парату в целом — противоточное. Транспортировка жидкостей из ступени в ступень осуществляется турбинными мешалками. Такие смесительно-

отстойные экстракторы могут работать с любым соотношением р-ра и экстрагента, сохраняя рабочее распределение концентраций в ступенях при остановках. Для увеличения кпд ступени целесообразно применять рециркуляцию одной или даже обеих фаз. Смесительно-отстойные экстракторы, особенно ящичные, можно собирать в батареи, состоящие из практически любого числа ступеней, что делает их весьма перспективными при Э. трудноразделимых компонентов. Отдельные секции этих аппаратов могут использоваться для однократной периодич. и непрерывной Э., а группы их — для перекрестной.

В пром-сти широко применяют разнообразные центробежные экстракторы, в которых смешение и разделение жидкостей происходит в поле центробежных сил (напр., экстрактор системы Подбельяка). Рабочий орган этих экстракторов (ротор) состоит из набора перфорированных цилиндров или спиральных лент. Эти машины обеспечивают высокую производительность (до $120 \text{ м}^3/\text{час}$, при диаметре ротора 1,2 м, применяются для обесфееноливания сточных вод, экстракции уранила из серноокислого р-ра аминами) и эффективность (от 3 до 10 теоретич. ступеней равновесия). В некоторых случаях (антибиотики) такие аппараты, обеспечивая весьма незначительное время контакта фаз, являются незаменимыми. Кроме того, такие экстракторы применяются при очень малой разности удельных весов обеих жидких фаз, при образовании стойких эмульсий и др.

Экстрагирование из твердых веществ (выщелачивание). Этот вид Э. также представляет собой процесс избирательного растворения одного или нескольких компонентов смеси твердых веществ жидким растворителем (экстрагентом). Этот процесс используется в металлургич. пром-сти для извлечения металлов или их соединений из руд (алюминий, кобальт, никель, цинк и др.), многих природных органич. соединений из растительного сырья (сахар из свеклы и тростника, масла из соевых бобов и хлопковых семян, танина из древесной коры, многих фармацевтич. препаратов из корней и листьев растений и т. п.). Интенсификация процесса достигается увеличением поверхности контакта фаз, градиента концентраций, продолжительности Э., а также повышением темп-ры (в большинстве случаев). Для изображения равновесного распределения извлекаемых компонентов между твердой фазой и экстрагентом используются обычные диаграммы равновесия в плоскости треугольника. Процесс Э. из твердых веществ может быть периодич., непрерывным и непрерывным при противотоке. В последнем случае достигается наибольший градиент концентраций. В зависимости от конструкции аппарата Э. производится пропусканием экстрагента через слой неподвижной твердой фазы или перемешиванием обеих фаз. Выбор аппарата и метод обработки зависят от свойств твердой фазы, степени извлечения и масштабов произ-ва. Для увеличения поверхности взаимодействия экстрагента с обрабатываемым твердым веществом последнее обычно предварительно измельчается.

Расчет экстракционных аппаратов для Э. твердых тел базируется на экспериментально определенных скоростях Э.

Экстракторы с неподвижной твердой фазой, а также снабженные мешалками часто соединяются последовательно в многокорпусные установки, где вначале твердая фаза загружается во все аппараты одновременно, а р-р последовательно проходит через них. Насыщенный экстрагент отводится из последнего корпуса. На рис. 10 показан в качестве примера непрерывный противоточный экстрактор (Гильдебранта), в котором твердая фаза перфорированными шнеками перемещается вдоль U-образного цилиндрич. корпуса

навстречу экстрагенту. Специальные направляющие полосы внутри корпуса предотвращают вращение твердой фазы. Экстракт, насыщенный экстрагируемым веществом, отводится через процеживатель.

На рис. 11 представлена схема корзиночного экстрактора для извлечения растительных масел из масляных семян. Экстрактор состоит из прямоугольной вертикальной камеры, внутри к-рой на двух зуб-

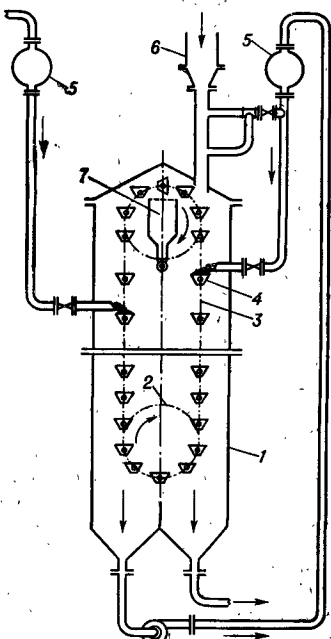


Рис. 11.

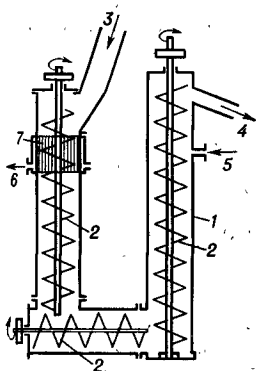


Рис. 10.

Рис. 10. Непрерывный противоточный экстрактор (Гильдебранта): 1 — корпус; 2 — перфорированные шнеки; 3 — ввод твердой фазы; 4 — отвод твердой фазы; 5 — ввод растворителя; 6 — отвод экстракта; 7 — процеживатель. Рис. 11. Корзиночный экстрактор: 1 — камера; 2 — зубчатые колеса; 3 — цепь; 4 — корзинка; 5 — напорный бак; 6 — загрузочный бункер; 7 — разгрузочный бункер.

чатых колесах непрерывно вращается бесконечная цепь с укрепленными на ней металлич. корзинками с перфорированными днищами. В правой части камеры корзинки перемещаются сверху вниз, в левой — снизу вверх. Во время нахождения корзинки в крайнем верхнем положении в правой части камеры в них из бункера непрерывно подается исходный материал, подвергающийся Э.; затем из напорного бака корзинки заполняются растворителем, частично насыщенным маслом, полученным в левой части камеры. При движении корзинок р-р перетекает через отверстия в днищах корзинок последовательно из одной корзинки в другую и собирается в виде конечного продукта в правой конич. нижней части камеры, из к-рой он передается на дальнейшую обработку. В верхней части левой камеры в корзинки подается свежий растворитель, к-рый также перетекает из одной корзинки в другую и окончательно извлекает масло из экстрагируемого материала. Частично насыщенный растворитель собирается в левом конич. днище и из него насосом перекачивается в напорный бак. При подъеме корзинок от места заполнения их свежим растворителем до крайнего верхнего положения они полностью освобождаются от жидкости, опрокидываются и инертный материал из них ссыпается в установленный внутри камеры бункер, снабженный шнековым транспортером.

Э. широко применяется в химич., нефтеперерабатывающей, пищевой, металлургич., фармацевтич. и др. отраслях пром-сти.

Процессы Э. используются для извлечения ароматич. углеводородов, масляных фракций сернистых нефтей, напролактама, мета- и паракрезолов из технич. крезолов, диэтилового эфира из кубовых остатков ректификации дивинила, уксусной к-ты из разбав-

ленных р-ров, фенола из сточных вод, антибиотиков из нативных р-ров и др. Широко применяется экстракционное разделение никеля и кобальта, никеля и меди, редкоземельных элементов, платиноидов, циркония и гафния, ниобия и тантала и др.

Лит.: Касаткин А. Г., Основные процессы и аппараты химической технологии, М., 1960; Зюлковский З., Жидкостная экстракция в химической промышленности, пер. с польск., Л., 1963; Прайт Г. Р. К., в кн.: Жидкостная экстракция. Сб. статей, под ред. А. Г. Касаткина, М., 1958; Шкоропад Д. Е., Лысковцев И. В., Центробежные жидкостные экстракторы, М., 1962; Treybal R. E., Liquid extraction, 2 ed., N. Y., 1963; его же, Mass-transfer operations, N. Y., 1955; Фомин В. В., Химия экстракционных процессов, М., 1960. Н. И. Гельперин, В. Л. Лебаш.

ЭКСТРАГИРОВАНИЕ (в аналитической химии).

Различают экстракцию внутрикомплексных соединений, гетерополикислот, простых и металлосодержащих к-т, простых молекул и других соединений. Каждому классу соединений отвечает свой механизм экстракции. Коэфф. распределения различных классов соединений по-разному зависят от концентрации кислоты (или рН раствора), природы растворителя и других условий эксперимента. Наиболее часто используется экстракция внутрикомплексных соединений, напр. оксигинолинов, диэтилдитиокарбаминатов, купфератов и др. Экстракция этих соединений сильно зависит от кислотности раствора и природы растворителя, что дает избирательно разделять элементы.

Широкому распространению экстракционного метода разделения во многом способствует возможность совмещения разделения с одновременным определением. Очень часто экстрагируемое соединение окрашено, оптич. плотность экстракта пропорциональна концентрации элемента, напр. для многих внутрикомплексных соединений дитизонатов, диэтилдитиокарбаминатов гетерополикислот. Измерением плотности окраски раствора определяют концентрацию вещества. Полученный экстракт м. б. использован и как концентрат для последующего определения спектральным, пламеннофотометрич., полярографич. или другим методом.

Для разделения веществ экстракцией в аналитич. химии часто можно пользоваться простой делительной воронкой. При необходимости многократной экстракции применяют противоточные экстракторы различных типов. На распределении вещества между двумя жидкими фазами основаны многие близкие к экстракционным методы, напр. бумажная и колоночная распределительная хроматография. В распределительной хроматографии одна из фаз, органич. или водная, закреплена на инертном носителе, а другая движется. Этим достигается многократность обмена между фазами.

Лит.: Фомин В. В., Химия экстракционных процессов, М., 1960; Моррисон Д. Ж., Фрейзер Г., Экстракция в аналитической химии, пер. с англ., Л., 1960; Даймонд Р. М., Так Д. Т., Экстракция неорганических соединений, пер. с англ., М., 1962; Экстракция в аналитической химии и радиохимии. Сб., под ред. Ю. А. Золотова, М., 1961. О. М. Петрухин.

ЭКСТРАКЦИЯ — см. *Экстрагирование*.

ЭКСТРУЗИЯ — см. *Пластических масс переработка*.

ЭЛАДИНОВАЯ КИСЛОТА (транс-октадецен-9-овая-1 кислота) — геометрический изомер *олеиновой кислоты*; т. пл. 44,2°; т. кип. 225°/10 мм.

ЭЛАСТИН — белок группы *склеропротеинов*, составляет основную массу эластичных волокон соединительной ткани. Особенно богаты Э. шейные связки и стенки аорты. Количество Э. (в % на сухой вес) в аортах быка, свиньи и крысы равняется соответственно 39,8; 57,1 и 47,7. Э. нерастворим в воде, разб. р-рах солей, кислот и щелочей даже при нагревании; растворим при кипячении в течение 5 час. в 0,25 М р-ре щавелевой к-ты; при этом происходит разрыв пептид-

ных связей и образуются т. наз. α - и β -белки (с мол. в. 60000—80000 и 5500 соответственно). Физико-химич. свойства β изучены плохо. Аминокислотный состав β шейной связки (в %): 20,29 глицина; 17,00 аланина; 0,74 серина; 0,93 треонина; 11,39 пролина; 1,38 оксипролина; 14,97 валина; 3,28 изолейцина; 7,77 лейцина; 5,52 фенилаланина; 1,35 тирозина; 0,09 триптофана; 0,95 аспарагиновой к-ты; 2,11 глутаминовой к-ты; 1,16 аргинина; 0,09 гистидина; 0,44 лизина; следы метионина. В β велико количество аминокислотных остатков с неполярными боковыми группами, что, по-видимому, обуславливает высокую эластичность волокон β .

β получают удалением сопутствующих белков, для чего суспензию ткани в воде многократно нагревают в автоклаве, обрабатывают при 95° 0,1 н. NaOH или 90%-ной муравьиной к-той. Остаток ткани после такой обработки промывают водой и сушат этанолом и серным эфиром.

Лит.: Белки, под ред. Г. Нейрата и К. Бейли, пер. с англ., т. 3, ч. 2, М., 1959; *Advances Protein Chemistry*, 1962, 17, 227; 1963, 18, 302. В. О. Шпикер.

ЭЛАСТИЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ (точнее высокоэластичность) — комплекс свойств, встречающийся только у полимеров, характеризующийся способностью к огромным обратимым деформациям растяжения (до многих сотен процентов), низкими значениями модуля упругости (1—100 кг/см²), наз. в этом случае модулем высокоэластичности, выделением тепла при растяжении, возрастанием модуля высокоэластичности с темп-рой и другими особенностями. Наиболее характерными представителями высокоэластичных полимеров являются каучуки.

Высокоэластичность наблюдается у всех аморфных линейных полимеров, макромолекулы к-рых имеют цепное строение и достаточно большую гибкость (см. *Гибкость цепных молекул*), а также у аморфных пространственно-структурированных полимеров (см. *Структурирование полимеров*), если количество связей между макромолекулами не слишком велико, т. е. если в «сеточной» структуре такого полимера между узлами «сетки» имеются достаточно длинные и гибкие отрезки цепного строения. Высокоэластичность возникает при нагревании полимера до темп-ры стеклования (см. *Стеклование полимеров*) и сохраняется вплоть до темп-ры, при к-рой происходит *деструкция полимера*. Если темп-ра текучести (см. *Текучесть высокомолекулярных соединений*) линейного полимера ниже темп-ры, при к-рой начинается деструкция, то размягчающееся при достаточном нагревании вязкое течение способно маскировать в той или иной степени высокоэластичность. Поэтому высокоэластич. состоянием аморфного линейного полимера называют его физич. состояние в области темп-р, расположенной между темп-рами стеклования и текучести. Последняя с ростом длины цепной макромолекулы возрастает и поэтому чем выше степень полимеризации, тем больше температурный интервал высокоэластичности. Для очень высокомолекулярных линейных полимеров, а также для пространственно-структурированных полимеров верхней границей высокоэластич. состояния является темп-ра, при к-рой начинается химич. изменение полимера вследствие нагревания.

В областях темп-р, в к-рых происходят переходы из высокоэластич. состояния в стеклообразное или вязкотекучее, наблюдаются очень сильная зависимость механич. свойств от длительности воздействия сил, скоростей деформации и др. факторов, определяющих режим механич. воздействия (см. *Релаксация*).

Высокоэластич. состояние возникает благодаря способности макромолекул к изменению формы. Гибкие цепные макромолекулы под влиянием теплового движения непрерывно меняют свою форму, проходя через

все возможные конформации (см. *Конформационный анализ*). При достаточно большой длине макромолекул количество скрученных форм подавляюще велико. При воздействии растягивающих сил макромолекулы распрямляются, а после прекращения воздействия вновь скручиваются вследствие хаотич. характера теплового движения. Т. обр., сопротивление изменению формы полимерного высокоэластичного тела обусловлено не изменением внутренней энергии, как в кристаллич. телах, а повышением количества более распрямленных конформаций макромолекул, являющихся менее вероятными. Поэтому изотермич. деформация идеального эластомера связана с уменьшением энтропии и в этом смысле аналогична изотермич. сжатию идеального газа. Соответственно, для термодинамически равновесной высокоэластич. деформации сила f , стремящаяся сократить растягиваемое внешними силами полимерное тело: $f = -T(ds/dl)_T$, где S — энтропия, l — длина растягиваемого образца и T — абс. темп-ра. Согласно статистич. теории высокоэластичности, все особенности высокоэластич. состояния являются следствием теплового движения гибких макромолекул. При достаточно быстрых деформациях, когда макромолекулы уже не успевают изменять свою форму, полимеры утрачивают высокоэластичность и ведут себя подобно стеклообразным телам, обнаруживая в области промежуточных значений скоростей деформации комплекс релаксационных явлений. При очень больших деформациях, когда дальнейшее распрямление макромолекул становится затрудненным, также происходит изменение свойств в сторону приближения к свойствам твердых тел. Статистич. теория высокоэластичности первоначально рассматривала полимер как систему хаотически перепутанных гибких цепных макромолекул, но затем стала учитывать некую корреляцию в расположении соседних макромолекул. Однако обнаруженные недавно *структуры надмолекулярные полимеров* требуют дальнейшего развития статистической теории высокоэластичности.

Высокоэластич. состояние отличается своеобразным сочетанием свойств упругих твердых тел (способность к восстановлению исходной формы тела), упругих свойств газообразных тел (кинетич. природа высокоэластичности) и общих свойств жидких тел (значения коэфф. теплового расширения, сжимаемости и ряда др. характеристик соответствуют значениям, встречающимся у жидких тел).

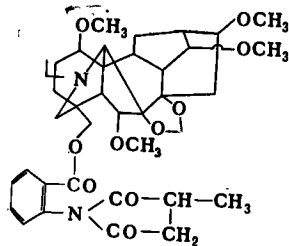
Особо следует отметить возможность развития высокоэластич. деформаций в стеклообразном и кристаллич. состояниях полимеров, называемых в этом случае вынужденными высокоэластич. деформациями (см. *Механические свойства полимеров*). Высокоэластич. деформация, возникающая при течении как полимеров, так и их р-ров, имеет своим следствием резкое усложнение законов течения таких систем.

Лит.: Треллар Л., Физика упругости каучука, пер. с англ., М., 1953; Волькенштейн М. В., Конфигурационная статистика полимерных цепей, М.—Л., 1959; Каргин В. А., Слоимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, М., 1960; Стрелихеев А. А., Деревикова В. А., Основы химии высокомолекулярных соединений, М., 1961; Бирштейн Т. М., Птицын О. В., Конформация макромолекул, М., 1964; *Die Physik der Hochpolymeren*. Hrsg. Н. А. Stuart, Bd 3—4, В., 1955—56. Г. Л. Слоимский.

ЭЛАСТОМЕРЫ — высокомолекулярные соединения, обладающие высокоэластич. свойствами в широком интервале темп-р, охватывающем всю область темп-р их эксплуатации (см. *Эластичность полимеров*). К β относятся натуральные и синтетич. каучуки, а также изготовленные на их основе *резины*. По химич. природе β делятся на органические, элементоорганические (см., напр., *Кремнийорганические каучуки*) и неорганические, напр. полифосфонитрилгалог-

гениды, полимеры серы, селена, их сополимеры и др. (см. *Высокомолекулярные соединения неорганические*).

ЭЛАТИН $C_{38}H_{50}O_{10}N_2$, мол. в. 694 — алкалоид, выделенный из травы живокости высокой (*Delphinium elatum* L.).



Э. кристаллизуется из этанола в бесцветных иглах, т. пл. 222—225°, $[\alpha]_D^{20} = -3^\circ (CHCl_3)$; плохо растворим в воде, хорошо в органич. растворителях, образует аморфный хлоргидрат и кристаллич. перхлорат. Элатин — сложный эфир, при щелочном гидролизе дает ами-

носирт элатидин $C_{28}H_{41}O_7N$ и элатиновую кислоту (метилсукцинилантамиловую), $C_{12}H_{13}O_5N$. Э. получают экстракцией ксилломом из сырья, предварительно подщелоченного р-ром соды; от побочных алкалоидов Э. отделяют в виде сернокислой соли, растворимой в хлороформе. Содержание Э. в сырье ~ 0,03—0,04%.

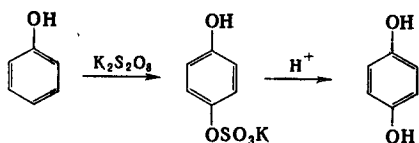
Э. обладает курареподобными свойствами, по механизму действия близок к (+) тубокурарину. Действует не только при парентеральном применении, но и при введении в желудок.

Применяют Э. в неврологической практике для снижения мышечного тонуса и улучшения двигательной активности.

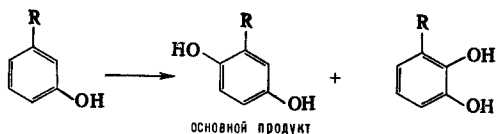
Лит.: Boit H. G., *Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960*, В., 1961; Рабинович М. С., *Ж. общ. химии*, 1954, 24, 2242; Кузовков А. Д., там же, 1955, 25, 422; Кузовков А. Д., Бочарникова А. В., там же, 1958, 28, 556.

Т. Н. Ильинская.

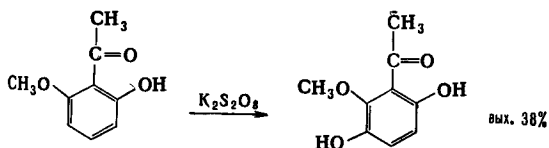
ЭЛБСА ОКИСЛЕНИЕ — метод синтеза двухатомных фенолов действием персульфатов на одноатомные фенолы в щелочной среде:



Электронодонорные группировки в ароматич. ядре ускоряют реакцию, а электроноакцепторные замедляют ее. Э. о. с успехом применяли к крезолам, *n*-галоген-*o*- и *n*-нитрофенолам. Из *m*-оксибензальдегда и *m*-оксибензойной к-ты в условиях Э. о. получены соответствующие диоксисоединения:



Окисление двухатомных фенолов часто сопровождается разрушением ароматич. ядра через промежуточную стадию образования хинона. Для предотвращения этого одну из оксигрупп в исходном соединении предварительно метилируют:



β-Нафтол и его производные образуют с хорошими выходами 4-оксиметил-β-нафтол. β-Нафтол и 2-окси-3-нафтольная к-та образуют 1,2-диоксипроизводные с

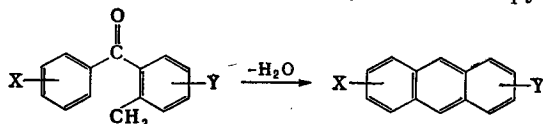
низкими выходами. Э. о. — удобный метод синтеза оксикумаринов из кумаринов. Аналогично окисляются флавоны и оксипиридины.

Э. о. обычно осуществляют добавлением насыщ. водного р-ра $K_2S_2O_8$ или $(NH_4)_2S_2O_8$ к щелочному р-ру фенола с последующим подкислением. Для Э. о. предложен свободнорадикальный механизм. Считается, что следы Fe^{3+} в персульфате катализируют первоначальное образование сульфатанион-радикала $[OSO_3^-]$, к-рый атакует *n*-положение фенолятиона. Выходы в Э. о. обычно невысоки. Реакция открыта К.Элбсом в 1893.

Лит.: Серрей А., *Справочник по органическим реакциям*, пер. с англ., М., 1962; Baker W., Brown N. C., *J. Chem. Soc.*, 1948, № 12, 2303; Vehtman E. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, 85, № 21, 3478.

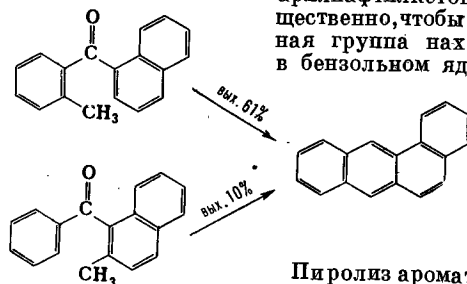
Л. С. Герман.

ЭЛБСА РЕАКЦИЯ — метод синтеза конденсированных ароматич. систем пиролизной циклизацией диарилкетонов, содержащих метильную или метиленовую группу в орто-положении к карбонильной группе:

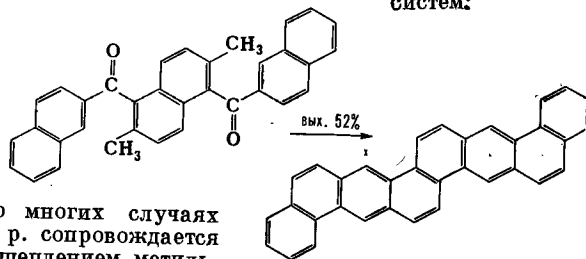


Э. р. — один из наиболее распространенных методов синтеза многоядерных систем, т. к. исходные кетоны легко могут быть получены, напр., реакцией Фриделя — Крафта.

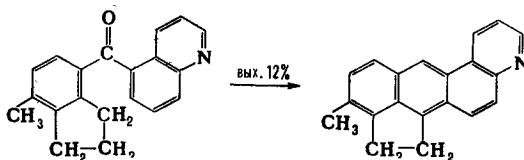
При синтезе производных 1,2-бензантрацена из арилнафтилкетонов существенно, чтобы метильная группа находилась в бензольном ядре:



Пиролиз ароматич. ди-кетонов широко применяется для синтеза поликонденсированных ароматич. систем:



Во многих случаях Э. р. сопровождается отщеплением метильных и метоксильных групп, в особенности занимающих α-положение в диарилкетонах. Наряду с основной реакцией всегда наблюдаются процессы гидрогенизации, дегидрогенизации и часто внутримолекулярных перегруппировок. Э. р. была также использована для синтеза полициклич. систем с гетероатомами, напр.:



Э. р. обычно осуществляют нагреванием кетона при 200—400°, иногда в присутствии цинка. Реакция, по-видимому, носит свободнорадикальный характер.

Реакция открыта К. Элбсом в 1884.

Лит.: Серрей А., Справочник по органическим реакциям, пер. с англ., М., 1962; Фишер Л., в кн.: Органические реакции, сб. 1, пер. с англ., М., 1948, с. 163; Badger G., Pettit R., J. Chem. Soc., 1953, № 9, 2774; Buu-Hoi N., Lavit D., там же, 1959, № 1, 38. Л. С. Герман.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ — свойства заряженных частиц раздробленного вещества, обуславливающие их поведение в электрич. поле. К числу явлений в этой области должны быть отнесены прежде всего электрофорез и электроосмос.

Электрофорез (катафорез) — перенос частиц золя в неподвижной жидкости к одному из электродов, к аноду или катоду, в зависимости от знака заряда частиц, при приложении неподвижной электродвижущей силы. **Электроосмос** — перенос жидкости по отношению к граничащей с ней неподвижной твердой поверхностью при приложении эдс. Электрофорез и электроосмос подчиняются одной и той же закономерности и в совокупности наз. **электрокинетическими явлениями**. Однако если электрофорез наблюдается не только в золях, но и в суспензиях и высокодисперсных эмульсиях, то электроосмос возможен только в системах с твердой дисперсной фазой.

К числу электрокинетич. явлений относятся также: потенциал оседания — разность потенциалов, возникающая на границе раздела фаз при оседании твердой фазы золя под действием гравитационного поля; потенциал истечения — потенциал, возникающий при перепаде давлений жидкостей.

Описанные явления легко наблюдаются и хорошо изучены на лиофобных золях. При помощи электрофореза было установлено наличие электрич. зарядов на частицах дисперсной системы. Совокупностью методов изучения электрокинетич. явлений было установлено наличие *двойного электрического слоя* у мицел, электропроводность у лиофобных золей и другие электрич. свойства. Изучение Э.с.д.с. имеет важное практич. значение; см., например, электродиализ в ст. *Диализ*.

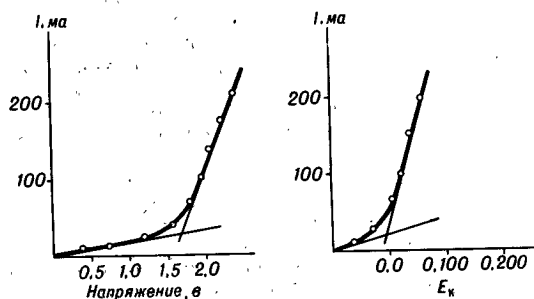
Лит. см. при ст. *Дисперсные системы*.

ЭЛЕКТРОАНАЛИЗ — метод анализа, основанный на электролизе постоянным электрич. током при определенной разности анодного (E_a) и катодного (E_k) потенциалов. Минимальное напряжение, необходимое для начала электролиза на платиновом электроде, наз. *напряжением разложения*. При потенциалах осаджения на катоде выделяются катионы, к-рые восстанавливаются до металла (медь, висмут, кадмий и др.) или до ионов низшей валентности (вольфрам, ванадий, молибден и др.). На аноде анионы окисляются до элементарного состояния, напр. ионы галогенов, или до высших окислов: $2SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-}$. Выделившиеся на катоде металлы, реагирующие с водой (Na, K и т. д.), непригодны для непосредственного аналитич. определения, т. к. они образуют растворимые гидроокиси.

В Э. анод используется для окисления веществ (отдача электронов) и превращения их в газообразное элементарное (Cl_2 , O_2) состояние или перекиси металлов (MnO_2 , PbO_2 и т. д.). Ионы галогенов, окисляясь, превращаются в молекулы. Галогены и кислород, присутствующие в электролите, мешают электроосаждению металлов, окисляя их. Водород, выделяясь совместно с металлами, часто приводит к разрушению поликристаллического металлического слоя, превращая его в рыхлый осадок, непригодный для взвешивания.

Для предотвращения этих явлений в Э. применяют анодные и катодные деполяризаторы (см. *Поляризация электрохимическая*).

Электролиз редко протекает без побочных электрохимич. реакций, тормозящих основной процесс и искажающих нормальный ход *электроосаждения* металлов. На преодоление этих торможений, вызывающих химич. поляризацию, необходимо затратить добавочную эдс, величина к-рой зависит от природы электровосстанавливающегося вещества и металла электрода, состава электролита, темп-ры и pH раствора и т. д. Начало восстановления вещества на катоде и окисления на аноде сопровождается резкими скачками потенциала и напряжения ($E_a - E_k$) — напряжения разложения электролита (E_p) (см. *Электродные процессы*). (См. рис.).



В отличие от промышленного электрохимич. осаждения металлов из водных р-ров, производимого при относительно постоянных концентрациях, электроаналитич. осаждение и полное разделение металлов должно происходить полностью с постепенно убывающей концентрацией ($\sim 10^{-5} - 10^{-8}$ г-ион/л и ниже), а в зависимости от нее изменяется и потенциал выделения металлов. Для определения истинного веса осаждаемого металла его стремятся выделить на катоде в виде блестящего, плотного, незагрязненного посторонними примесями металлич. осадка, что создает определенные трудности. Еще большие затруднения возникают в случае необходимости полного количественного разделения металлов с близкими потенциалами выделения, напр.: Cu и Bi, Bi и Pb, Ni и Co, Co и Zn и т. д. Если стандартные потенциалы присутствующих в электролите металлов отличаются на большую величину и выделение более благородного металла не сопровождается заметным перенапряжением, можно при определенной плотности тока полностью их разделить, при условии, что выделяющиеся металлы химически не взаимодействуют и не образуют твердых р-ров.

Для предотвращения зашлакачивания прикатодного слоя р-ра (при разряде водородных ионов воды), к-рое приводит к образованию гидроокисей определяемых металлов и, следовательно, к возникновению рыхлых катодных осадков, а также с целью регулирования pH р-ра, в электролит вводят комплексообразующие вещества: цианиды, роданиды, соли органич. кислот (винной, лимонной, щавелевой и др.), натрия, калия или аммония. Наиболее благоприятные условия электроосаждения нек-рых металлов на твердом электроде приведены в таблице. При этом часто необходимо контролировать разность анодного и катодного потенциалов.

В Э. нередко, в особенности если электролиз ведется в присутствии других металлов с близкими между собой потенциалами выделения, применяется контроль постоянного, заранее выбранного потенциала. Электроды изготовляют гл. обр. из платины, золота и др. Иногда, в случае применения неактивных сред,

Металл	Комплексообразующий агент, моль/л	Деполаризатор	pH электролита	Катодный потенциал, в	Напряжение, в	Температура, °C	Перемешивание р-ра, об/мин
Pb	Цитрат натрия 0,0332 . . .	NH ₂ OH·HCl 1,0 г	7,0—7,5	от -0,7 до -0,75	1,85	18—20	200
Pb	Цитрат калия ^б 0,13—0,165	Гидразин сол. к. 0,5—0,62	5—6	-0,60	1,80	80	—
Cu	То же ^б 0,062	—	2,3	-0,12	1,80—2,0	50	—
Cu	Тартрат натрия ^а 0,3	—	5,0	+0,15	0,92	60	—
Bi	То же ^а	—	5,0	-0,21	1,34	60	—
Bi	Цитрат калия ^б 0,06—0,09	—	5,0	-0,205—0,27	2,0	50—75	200
Co	Оксалат аммония 0,20 . . .	(COONH ₄) ₂	4,0	-0,50	1,75—1,80	95—100	—
In	Оксалат калия 0,20	(COOK)₂	1,0—2,0	—	2,0	70—75	—
MnO ₂ ·H ₂ O	Слабый раствор HCl ^в	—	2,5	-0,39	2,0—2,2	40—50	200
Re	То же	—	2,5	-0,40	1,75—1,80	40,0	200
Cd	Цитрат натрия 0,045—0,13	—	4,0—4,5	-0,90—0,92	0,65	100	—

^а Амальгамированный медный катод. ^б Оксидированный алюминиевый катод. ^в Матированный никелированный платиновый катод.

катодами могут служить: медь, никель, нержавеющая сталь, алюминий и др. Последние два обычно предварительно пассивируют. При этом анод должен быть платиновым, т. к. менее благородный металл, окисляясь, будет растворяться.

Электролиз часто применяют как средство отделения основного компонента от примесей, к-рые затем определяют полярографически (см. *Полярография*, а также *Внутренний электролиз*).

Лит.: Фишер А., Шлейхер А., Электроанализ. Методы ускоренного электроанализа при движении электролита или электродов, пер. с нем., Л., 1931; Классен А., Электроанализ. Количественный анализ посредством электролиза, М.—Л., 1934; Фрумкин А. Н. [и др.], Кинетика электродных процессов, М., 1952; Sand H. J. S., Electrochemistry and electrochemical analysis, v. 2, Glasgow, 1940; Коваленко П. Н., Багдасов К. Н., Физико-химические методы анализа, Ростов н/Д., 1962; Делакс П., Новые приборы и методы в электрохимии, пер. с англ., М., 1957; Коваленко П. Н., Комбинированный электрохимический анализ цветных металлов, Ростов н/Д., 1960; Lingane J. J., Electroanalytical chemistry, 2 ed., N. Y., 1958.

П. Н. Коваленко.

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ — см. Диализ.

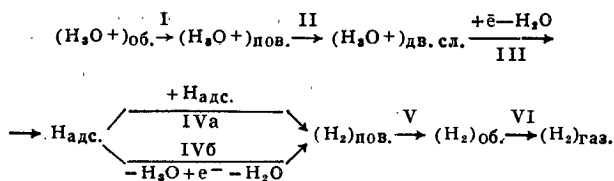
ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ — процессы, связанные с переносом зарядов через границу между электродом и р-ром. Катодные процессы связаны с восстановлением молекул или ионов реагирующего вещества, анодные — с окислением реагирующего вещества и с растворением металла электрода.

Возможность протекания того или иного Э.п. в общем случае определяется изменением энтальпии и энтропии в ходе соответствующей химич. реакции. Зная эти изменения, по Гиббса—Гельмгольца уравнению можно рассчитать минимальную величину напряжения, к-рое необходимо наложить на электроды для протекания данного Э. п. Так, напр., на основании термодинамич. данных для реакции $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ было установлено, что минимальное напряжение, необходимое для электрохимич. разложения воды на водород и кислород, равно 1,23 в. Однако при таком напряжении между ртутным катодом и платиновым анодом для получения всего 1 см³ водорода потребовалось бы ок. 400 тыс. лет. Чтобы увеличить скорость Э. п., не изменяя природы электродов, необходимо наложить на электроды значительно большую разность потенциалов. Напр., для прохождения в рассмотренной системе электрич. тока плотностью 1 а/см² разность потенциалов между электродами должна составить 3,5 в. При этом только 35% электрич. энергии затрачивается на реализацию Э. п.; остальные 65% расходуются на нагревание электролита. Однако коэфф. полезного использования электрич. энергии можно резко увеличить, если ртутный катод заменить платиновым. Приведенный пример показывает, что термодинамич. подход к изучению Э. п. недостаточен.

Значительно большее значение имеет исследование кинетики Э. п.

С помощью меченых атомов можно показать, что Э. п. всегда идут в двух направлениях. Напр., при восстановлении Cu^{2+} на медном электроде одновременно с реакцией $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$ идет, хотя и с меньшей скоростью, ионизация меди. При отсутствии внешнего тока скорости прямого и обратного Э. п. равны между собой и равны плотности тока обмена, к-рая характеризует собственную скорость Э. п. При пропускании внешнего тока скорости Э. п. в прямом и обратном направлениях различаются на величину плотности тока i . В этих условиях потенциал электрода отличается от своего равновесного значения. Сдвиг потенциала электрода от его равновесного значения при Э. п. получают название поляризации; абсолютная величина поляризации наз. перенапряжением η . Очевидно, что чем больше плотность тока обмена, тем меньше при заданном i отклонение электрохимич. системы от равновесия и тем меньше η . Т. обр., при заданном i величина η характеризует собственную скорость данного Э. п. Поэтому задача электрохимич. кинетики заключается в том, чтобы связать уравнением величину η с плотностью тока и с другими параметрами электрохимич. системы. В дальнейшем, зная эту закономерность, можно сознательно регулировать скорость исследуемых Э. п.

Э. п. являются гетерогенными и поэтому, как правило, состоят из ряда последовательных стадий. Суммарная скорость Э. п. в этих условиях определяется скоростью самой медленной стадии. Это означает, что суммарная величина η складывается из значений η для различных стадий: самая медленная стадия при заданном i даст самую большую составляющую η , по сравнению с к-рой другими составляющими η обычно можно пренебречь. Рассмотрим стадии Э. п. на примере разряда ионов H_3O^+ с образованием газообразного водорода:



Стадия I — перенос ионов H_3O^+ из объема р-ра к поверхности электрода за счет диффузии, под действием электрич. поля (миграция) или за счет перемешивания р-ра (конвекция). Если максимально возможная в данных условиях скорость переноса ионов H_3O^+ соот-

ветствует плотности тока i_d , то для стадии I

$$\eta = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{i_d}{i_d - i} \right)$$

где R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, F — число Фарадея.

Стадия II — вхождение иона H_3O^+ в двойной электродный слой. Кинетич. закономерности этой стадии были впервые рассмотрены В. Г. Левичем в 1949. Как показали более поздние исследования Делахей, скорость стадии II может существенно отразиться на общей скорости Э. п. лишь в случае электростатич. отталкивания реагирующей частицы от электрода в условиях очень быстрого последующей стадии разряда (напр., при разряде ионов Hg^{2+} на положительно заряженной поверхности ртути).

Стадия III — собственно электрохимич. стадия разряда. Медленность этой стадии в рассматриваемом примере обусловлена очень большой энергией связи протона с молекулой H_2O в разряжающемся ионе H_3O^+ . Согласно теории замедленного разряда, впервые предложенной М. Фольмером и Т. Эрдей-Грузом в 1930, а затем развитой А. Н. Фрумкин (1932) с учетом строения двойного электрод. слоя, для стадии III

$$\eta = \text{const} + \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1 - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln [H_3O^+] + \frac{RT}{\alpha F} \ln i - \frac{W_{адс.}}{F}$$

где α — константа ($0 < \alpha < 1$), ψ_1 — потенциал на расстоянии среднего ионного радиуса от поверхности электрода и $W_{адс.}$ — энергия адсорбции атомов H на поверхности металла. Приведенное уравнение дает зависимость η от плотности тока, состава р-ра и природы металла (через $W_{адс.}$) и в большинстве случаев хорошо согласуется с экспериментальными данными. В частности, стадия III определяет общую скорость рассматриваемой электрохимич. реакции при использовании в качестве электрода следующих металлов: Hg, Pb, Sn, Tl и Zn.

Стадия IVa — рекомбинация адсорбированных атомов водорода в молекулы H_2 . Впервые выражение η для этой стадии было получено Тафелем в 1905. В 1930 рекомбинационная теория получила дальнейшее развитие в работе Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова, к-рые учли энергию адсорбции атомов H на поверхности электрода. При этом для стадии IVa

$$\eta = \text{const} + \frac{RT}{2F} \ln i - \frac{2n-1}{2n} \frac{W_{адс.}}{F}$$

где $n \geq 1$ — константа. Одновременно Кобозевым и Некрасовым была рассмотрена возможность удаления адсорбированного водорода путем эмиссии атомов H в р-р. Стадия IVa является заметным вкладом в суммарную величину η при использовании в качестве электродов металлов, к-рые хорошо адсорбируют водород, напр. Pt, Fe, Ni.

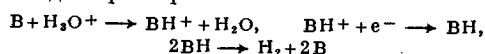
Механизм удаления адсорбированного водорода, соответствующий стадии IVb, был предложен Я. Гейровским в 1925 и получил название электрохимич. десорбции. Поскольку в стадии IVb принимают участие ионы H_3O^+ и электроны металла, то зависимость скорости этой стадии от состава р-ра и от потенциала электрода такая же, как и в стадии III. Экспериментально существование стадии IVb было доказано для электродов из Fe и Ni.

Стадия V связана с переносом молекул H_2 от поверхности электрода в объем р-ра (диффузия или конвекция). Кинетич. закономерности стадий I и V аналогичны.

Наконец, стадия VI связана с образованием новой фазы (в данном случае газообразного H_2). Перенапряжение здесь возникает вследствие того, что для обра-

зования новой фазы необходимо некое пересыщение р-ра по отношению к H_2 . Как показывает расчет, для рассматриваемой реакции величина η , соответствующая стадии VI, дает очень малый вклад в суммарное перенапряжение Э. п., однако в случае электроосаждения металлов образование новой фазы может в значительной мере лимитировать суммарную скорость Э. п.

Кроме рассмотренных выше стадий, скорость Э. п. в ряде случаев может определяться скоростью химич. реакции в объеме р-ра, в результате к-рой образуется вещество, вступающее затем в электрохимич. реакцию. Напр., в присутствии нек-рых органич. веществ (акцепторов протона) механизм разряда ионов H_3O^+ имеет след. характер:



где B — молекула органич. вещества. Теория такого рода Э. п. была разработана благодаря работам Брдижки, Визнера, Коутцекого и С. Г. Майрановского.

В случае медленных электрохимич. реакций (η порядка сотен мВ) для исследования кинетики Э. п. используются классич. методы измерения зависимости тока от потенциала, напр. полярографич. метод. Для изучения кинетики очень быстрых Э. п. (η порядка 1 мВ или даже долей мВ), к-рые в обычных условиях лимитируются стадией подвода реагирующего вещества к поверхности электрода, используются т. н. релаксационные методы: импульсный потенциостатич. метод, импульсный гальваностатич. метод и методы, основанные на применении высокочастотного переменного тока. Благодаря использованию этих методов можно измерять скорость стадии разряда самых быстрых электрохимич. реакций.

Лит.: Фрумкин А. Н. [и др.], Кинетика электродных процессов, М., 1952; Делахей П., Новые приборы и методы в электрохимии, пер. с англ., М., 1957; Дамаскин Б. Б., Принципы современных методов изучения электрохимических реакций, М., 1965. Б. Б. Дамаскин.

ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ — скачок потенциала между металлом и р-ром электролита. При погружении металла в р-р электролита катионы могут переходить из кристаллич. решетки металла в р-р (при этом поверхность заряжается отрицательно) или из р-ра в металл (поверхность приобретает положительный заряд). Абсолютную величину Э. п. измерить невозможно, поэтому измеряют всегда разность Э. п. двух электродов, т. е. относительный Э. п. При этом Э. п. водородного электрода (платина в р-е кислоты, насыщенном водородом) при активности ионов H^+ в р-ре $a_{H^+} = 1$ и давлении водорода 1 атм принимают условно равной нулю.

Равновесное значение относительного Э. п. определяется уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}$$

где R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, F — число Фарадея, n — заряд иона металла, $a_{M^{n+}}$ — активность ионов металла в р-ре и E^0 — величина относительного Э. п. при $a_{M^{n+}} = 1$. Обычно приводятся величины стандартных Э. п. (E^0) по отношению к водородному электроду. При выражении концентрации р-ра в *г-эка/л* удобно использовать величину нормального Э. п., т. е. величину E^0 при нормальности р-ра, равной 1. Если р-р содержит окисленную и восстановленную формы соединения, способные превращаться друг в друга (напр., Fe^{2+}/Fe^{3+}), то при погружении электрода из индифферентного металла в такой р-р устанавливается окислительно-восстановительный потенциал, величина к-рого определяется уравнением:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ок.}}{a_{вос.}}$$

где $a_{ок.}$ и $a_{вос.}$ — активности соответственно окисленной и восстановленной форм, n — число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции. В случае контакта амальгамы металла с р-ром, содержащим ионы данного металла, величина Э. п. определяется ур-нием:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_M}$$

где a_M — активность металла в амальгаме, а $a_{M^{n+}}$ — активность ионов металла в р-ре.

Приведенные ур-ния для Э. п. относятся к равновесному потенциалу. Если через электрод протекает электрич. ток, то измеренный Э. п. будет отличаться от равновесного на величину поляризации, вызванной пропусканием тока (см. *Электродные процессы*). Величина стандартного Э. п. характерна для данного металла, поэтому различные металлы образуют ряд напряжений. Те металлы, Э. п. к-рых более положительные, вытесняются из р-ра металлами с более отрицательными Э. п. Знание величины Э. п. имеет большое значение при конструировании химических источников тока, при изучении коррозии металлов, электролиза и в других областях науки и техники.

Лит.: Фрумкин А. Н. [и др.], Кинетика электродных процессов, М., 1952; Скорчеллетти В. В. Теоретическая электрохимия, 2 изд., Л., 1963 Ю. М. Поляров.

ЭЛЕКТРОДЫ СРАВНЕНИЯ — электроды, применяемые при измерении электродных потенциалов в паре с испытуемым электродом. Способы непосредственного измерения потенциала отдельного электрода неизвестны. Поэтому прибегают к сравнению потенциала исследуемого электрода с известным потенциалом другого электрода. Таким электродом является водородный, потенциал к-рого, как известно, принят равным нулю. Для определения потенциала изучаемого электрода измеряют эдс цепи, состоящей из электрода, потенциал к-рого надо определить, и Э. с. Измерив эдс такой цепи, можно рассчитать потенциал электрода по разности

$$E_{и.э.} = \text{эдс} - E_{э.с.}$$

где $E_{и.э.}$ и $E_{э.с.}$ — потенциалы электродов изучаемого и сравнения. Вследствие нек-рых технич. затруднений при работе с нормальным водородным электродом (НВЭ) обычно пользуются при потенциометрич. измерениях более компактными и удобными в работе Э. с. различных типов, имеющих определенное значение потенциала по отношению к НВЭ. При измерении потенциалов необходимо поэтому всегда указывать, относительно какого Э. с. произведено измерение.

Чаще всего при потенциометрич. работах пользуются каломельными электродами. Существуют и другие Э. с., основанные на аналогичном принципе: металлич. ртуть, малорастворимая соль ртути, р-р соли, содержащей тот же анион. Напр.: 1) ртутно-сульфатный (меркур-сульфатный) Э. с., состоящий из металлич. ртути, сульфата ртути (1) и раствора 1 М серной к-ты; потенциал такого электрода составляет +0,682 в относительно НВЭ; 2) ртутно-фосфатный электрод — $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{PO}_4, \text{KH}_2\text{PO}_4$; потенциал любого электрода, составленного по этому принципу, зависит от L_p ртутной соли и от концентрации соответствующей соли в р-ре, поскольку от нее зависит концентрация потенциал-определяющих ионов ртути в р-ре; потенциалы Э. с. проверяют по НВЭ. К числу довольно широко известных Э. с. относятся также ртутно-окисный электрод $\text{Hg}|\text{HgO}$, 1 н. КОН, потенциал к-рого составляет +0,107 в (НВЭ), и ртутно-иодидный электрод (меркур-иодидный), отличающийся большой простотой изготовления и потенциалом, весьма близким к потенциалу НВЭ, что делает его удобным в целом ряде практич. случаев.

Часто пользуются также хлоро-серебряным Э. с., представляющим собой пластинку металлич. серебра, покрытую тонким слоем хлорида серебра и погруженную в р-р хлорида калия или в соляную к-ту. Потенциал хлоро-серебряного Э. с. составляет +0,290 в в 0,1 н. растворах HCl или KCl и +0,237 в в 1 н. растворах тех же веществ.

Выбор того или иного Э. с. определяется составом испытуемого р-ра: во избежание ошибок измерения за счет диффузионного потенциала на границе раствор-раствор желательно выбирать Э. с., отвечающий по своему составу испытуемому р-ру. Напр., при измерении потенциала электрода в хлоридных системах следует пользоваться хлоро-серебряным или каломельным Э. с., в сульфатных — ртутно-сульфатным и т. д., заполняя соединительные мостики (электролитич. «ключи») соответствующим же р-ром. Если же ошибкой за счет диффузионного потенциала можно пренебречь, то чаще всего пользуются каломельными Э. с., отличающимися большой устойчивостью потенциала.

Э. с. применяют не только в потенциометрии, но и в полярографии и амперометрич. титровании, поскольку в этих случаях необходимо измерять потенциал индикаторного электрода относительно того или иного вспомогательного электрода, т. е. Э. с. В полярографии таким вспомогательным электродом может служить т. наз. «ртутное дно», т. е. слой ртути на дне электролиза. Однако в связи с тем, что потенциал такого Э. с. непостоянен, обычно пользуются каломельным электродом (насыщенным). В амперометрич. титровании выбирают Э. с., сообразуясь с характером электродной реакции на индикаторном электроде: при соответственно подобранном Э. с. можно проводить титрование без наложения внешней эдс, тем самым упрощая установку и уменьшая влияние нек-рых примесей на ход титрования. В связи с этим для амперометрич. титрования рекомендованы, кроме обычных, Э. с. других типов, напр. амальгамные электроды, представляющие собой системы, состоящие из амальгамы того или иного металла в насыщенном р-ре соли данного металла. Потенциал таких электродов зависит как от природы металла, так и от природы его соли в р-ре. Напр., 5%-ная амальгама кадмия в насыщенном р-ре сульфата кадмия имеет потенциал -0,36 в (НВЭ), а та же амальгама в насыщенном р-ре хлорида калия -0,47 в (НВЭ). Практически удобны для амперометрич. титрования электроды, представляющие собой вращающуюся платиновую проволоку или пластинку в насыщенном сернокислом р-ре окислителя или восстановителя, напр. перманганат (окислитель) или подид калия (восстановитель) в р-ре серной к-ты. Потенциалы таких электродов охватывают широкую область — от +1,6 до +0,1 в и зависят от природы растворенного вещества и от концентрации серной к-ты.

Конструктивное оформление Э. с. может быть самым разнообразным и зависит от условий их применения. Для потенциометрич. измерений форма Э. с. определяется только конструктивными соображениями, для полярографич. и амперометрич. методов Э. с. должны иметь большую поверхность во избежание поляризации Э. с. при работе под током.

Лит.: Скорчеллетти В. В., Теоретическая электрохимия, 2 изд., Л., 1963; Kolthoff I. M., Samhucetti G. J., *Analyt. chim. acta*, 1960, 22, № 3, 253; Усвятцов А. А., Сонгин О. А., в сб.: Спектральные и химические методы анализа, М., 1966. О. А. Сонгина.

ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ — явления, связанные с зависимостью поверхностного натяжения σ на границе раздела электрод-раствор от потенциала электрода ϕ и обусловленные образованием на этой границе двойного электрического слоя. Графич. изображение зависимости σ от ϕ наз. «электрокапиллярной кривой». Впервые Э. я. были исследованы Г. Липманом и Ж. Гуи в конце

19 — начале 20 вв. Сконструированные этими авторами приборы для изучения Э. я. — капиллярные электрометры — широко используются до настоящего времени.

Основное ур-ние электрокапиллярности, полученное в 1923 А. Н. Фрумкин, записывается в виде:

$$d\sigma = -e d\varphi - RT \sum_i \Gamma_i d \ln a_i \quad (1)$$

где e — заряд электрода, R — газовая постоянная, T — абсолютная темп-ра, Γ_i — поверхностный избыток (адсорбция) i -го компонента, a_i — его активность в объеме р-ра. При постоянном составе р-ра $d \ln a_i = 0$ и из ур-ния (1) получается ур-ние Липмана:

$$e = -d\sigma/d\varphi \quad (2)$$

С помощью ур-ния (2) по зависимости σ от φ можно рассчитать заряд электрода, а также емкость двойного слоя:

$$C = de/d\varphi = -d^2\sigma/d\varphi^2$$

Если $C = \text{const}$, то $e = C\varphi$ и по ур-нию (2) $\sigma = \text{Const} - \frac{1}{2}C\varphi^2$. Поэтому в первом приближении электрокапиллярная кривая представляет собой перевернутую параболу. Ее максимум, согласно ур-нию (2), всегда соответствует потенциалу нулевого заряда.

При постоянном потенциале, когда $d\varphi = 0$, из ур-ния (1) можно определить величины Γ_i . Напр., в случае р-ра 1-4-валентного электролита (электролит, содержащий только однозарядные ионы) из ур-ния (1) следует:

$$\Gamma_+ + \Gamma_- = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_{\pm}} \right)_{\varphi} \quad (3)$$

где Γ_+ и Γ_- — адсорбции соответственно катионов и анионов. Так как в силу электронейтральности

$$e = -F(\Gamma_+ - \Gamma_-) \quad (4)$$

где F — число Фарадея, то совместное решение ур-ний (3) и (4) позволяет определить в отдельности количество катионов и анионов в пределах двойного электр. слоя.

К Э. я. относится также зависимость твердости тела, его смачиваемости и коэфф. трения от потенциала. Э. я. лежат в основе методов изучения строения двойного электр. слоя.

Лит.: Фрумкин А. Н., Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919 (Дисс.); Фрумкин А. Н. [и др.], Кинетика электродных процессов, М., 1952.

Б. Б. Дамаскин.

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ — эффекты, связанные с относительным движением двух фаз под действием электр. поля, а также с возникновением разности потенциалов при относительном смещении двух фаз, на границе между к-рыми существует двойной электрический слой. Чаще всего Э. я. наблюдаются в диспергированных системах.

Важнейшие Э. я.: 1. Электроосмос (электроэндоосмос) — движение жидкостей (или газов) через капилляры, твердые пористые диафрагмы и мембраны, а также через слои очень мелких частиц под действием внешнего электр. поля; 2. Эффект, обратный электроосмосу — возникновение разности потенциалов между концами капилляра, а также между противоположными поверхностями диафрагмы, мембраны или другой пористой среды при продавливании через них жидкости (потенциал течения); 3. Электрофорез (катафорез) — движение под действием внешнего электр. поля твердых частиц, пузырьков газа, капель жидкости, а также коллоидных частиц, находящихся во взвешенном состоянии в жидкой или газообразной среде; 4. Эффект, обратный электрофорезу, — возникновение разности потенциалов в жидкости в результате движения частиц, вызванного силами неэлектрич. характера (напр., при оседании частиц в поле тяже-

сти, при движении в ультразвуковом или центробежном поле).

Все Э. я. имеют общий механизм и связаны с существованием на границе раздела фаз двойного электр. слоя. Под действием внешнего электр. поля, направленного вдоль границ раздела, возникает относительное перемещение противоположно заряженных обкладок двойного электр. слоя, что и приводит к относительному движению фаз. С другой стороны, движение одной из фаз по отношению к другой, вызванное механич. силой, приводит в относительное движение также обкладки двойного слоя и тем самым вызывает появление разности потенциалов в направлении движения фаз.

Весьма важную роль при рассмотрении Э. я. играет электрoкинeтичeский потенциал (ζ -потенциал, дзета-потенциал) — одна из составляющих полной разности потенциалов, возникающей на границе раздела двух фаз. Электрокинетический потенциал соответствует разности потенциалов в той области диффузной ионной атмосферы, к-рая при тангенциальном движении жидкости перемещается относительно твердого тела. Как показывает расчет, в разб. р-рах электролитов

$$\zeta = 4\pi\sigma d/e$$

где σ — поверхностная плотность заряда, d — эффективная толщина ионной атмосферы, совпадающая с дебаевской длиной соответствующего р-ра электролита, e — диэлектрич. проницаемость растворителя. Величина электрокинетич. потенциала для достаточно разб. водных р-ров составляет ок. ± 100 mV. Знаком его в системе твердое тело — раствор считается знак заряда твердой поверхности. Как видно из выражения для электрокинетич. потенциала, уменьшение эффективной толщины диффузной части двойного слоя d приводит к уменьшению ζ -потенциала. Поскольку с ростом концентрации ионов величина d уменьшается, Э. я. наиболее ясно выражены при не слишком высоких концентрациях электролита.

Электроосмос при экспериментальном исследовании обычно осуществляют наложением разности потенциалов на жидкость с двух сторон капилляра или пористой диафрагмы. Поддерживая давление с обеих сторон одинаковым и измеряя в этих условиях количество протекающей в единицу времени жидкости, легко определить скорость электроосмоса.

Приближенное теоретич. рассмотрение электроосмоса можно провести следующим образом. Пусть жидкость, содержащая ионы (напр., р-р электролита), находится в капилляре радиуса R . На границе раздела фаз вдоль стенок капилляра существует двойной электр. слой с эффективной толщиной диффузной части d . Предполагается, что $d \ll R$. Вблизи стенки скорость течения жидкости равна нулю, а с той стороны двойного слоя, к-рая обращена к р-ру, эта скорость равна скорости течения всей массы жидкости v . Т. обр., если предположить, что градиент скорости в двойном слое постоянный, то он равен v/d . Тангенциальная сила трения, действующая на единицу поверхности, составляет $\eta \cdot (v/d)$, где η — коэфф. вязкости. Вызывающая движение электр. сила, действующая на единицу поверхности, равна $E\sigma$, где E — напряженность однородного внешнего поля, σ — плотность электр. заряда на поверхности, вдоль к-рой происходит движение. В стационарных условиях $\eta \cdot (v/d) = E\sigma$, откуда

$$v = E\sigma d/\eta \quad (1)$$

Учитывая выражение для электрокинетич. потенциала, ур-ние (1) можно записать в виде

$$v = (e\zeta/4\pi\eta) E \quad (2)$$

Величину $u = e\zeta/L\eta$, не зависящую от внешнего поля, наз. электроосмотич. подвижностью. Более строгое

рассмотрение электроосмоса приводит к тому же результату.

Если дать жидкости скопиться по одну сторону диафрагмы или в одном из колен U -образного капилляра, то гидростатич. давление будет создавать обратное течение, так что в конце концов суммарный поток жидкости через поперечное сечение обратится в нуль. Согласно формуле Пуазейля, гидродинамич. поток жидкости через капилляр $Q_1 = \pi R^4 P / 8\eta l$, где l — длина горизонтального участка капилляра, P — перепад давления. С другой стороны, электроосмотич. поток $Q_2 = \pi R^2 v$. Поскольку в стационарных условиях эти потоки должны уравниваться, для стационарного перепада давления P (электроосмотич. давление) с учетом ур-ния (2) найдем:

$$P = \frac{2\zeta e}{\pi R^2} V \quad (3)$$

где $V = El$ — падение потенциала вдоль длины капилляра.

Заметим, что в рассматриваемых условиях установившееся равновесие имеет динамич. характер: около стенок капилляра жидкость движется вместе с ионами двойного слоя, а вблизи оси трубки такое же количество жидкости движется в обратном направлении. Этот вывод, а также соотношения (1)–(3) находятся в согласии с экспериментом. Для диафрагмы, представляющей собой по существу совокупность капилляров, можно приближенно пользоваться ф-лой (3), заменив πR^2 на S — суммарную площадь поперечного сечения по всем капиллярам. Соотношения (2) и (3) могут быть использованы для экспериментального измерения величины ζ .

Эффект, обратный электроосмосу, рассматривается сходным образом. Для нахождения возникающего при этом эффекте электр. тока I (тока течения) заметим, что скорость течения жидкости через капиллярную трубку меняется с расстоянием от центра, согласно Пуазейлю, по ф-ле $v(r) = \frac{P}{4\eta l} (R^2 - r^2)$. На расстоянии d от стенки ($r = R - d$) с учетом условия $d \ll R$ найдем:

$$v(d) = \frac{RPd}{2\eta l} \quad (4)$$

Т. обр., одна обкладка диффузного двойного слоя движется относительно другой со скоростью $v(d)$. Величина поверхности движущейся (в данном случае — внутренней) обкладки, к-рая проходит через поперечное сечение капилляра в единицу времени, есть $2\pi R v(d)$. Для силы возникающего при этом тока имеем $I = 2\pi R \sigma v(d)$ или, используя (4):

$$I = \frac{\pi R^2 \sigma d}{\eta l} \quad (5)$$

Если внешняя электр. цепь замкнута, рассматриваемая система может служить источником тока, величина к-рого определяется ф-лой (5). При разомкнутой внешней цепи между концами капилляра возникает разность потенциалов (потенциал течения), величина к-рого определяется следующим условием: обратно направленный омич. ток в точности уравнивается током (5). Если κ — уд. электропроводность жидкости, то сопротивление капилляра $R = l / \pi R^2 \kappa$, откуда для величины потенциала течения $U = IR$ найдем:

$$U = \frac{\sigma d}{\eta \kappa} P = \frac{\zeta e}{4\pi \eta \kappa} P \quad (6)$$

Из (3) и (6) следует, что электроосмотич. давление и потенциал течения не зависят соответственно от длины капилляра и толщины диафрагмы. Необходимо иметь в виду, что при рассматриваемых процессах электропроводность жидкости в капилляре отличается от обычной вследствие т. наз. поверхностной проводимости слоя жидкости, прилегающего к стенкам ка-

пилляра. Изменение проводимости вблизи стенок связано, во-первых, с изменением концентрации носителей в диффузной части двойного слоя, по сравнению с их концентрацией в жидкости, и, во-вторых, с тем, что при прохождении тока сам р-р движется, причем вместе с жидкостью перемещаются и заряды обкладки двойного слоя. Указанное явление изменения проводимости иногда выделяют в отдельный электрокинетич. эффект наряду с уже упоминавшимися четырьмя основными эффектами.

Электрофорез проще всего наблюдать в коллоидах или суспензиях с помощью прибора, изображенного на рис. Нижняя часть U -образной трубки заполняется коллоидным р-ром или суспензией. Сверху в оба колена наливают слой чистого растворителя и в него погружают платиновые электроды. При приложении напряжения к электродам граница между растворителем и суспензией начинает передвигаться со скоростью, равной скорости электрофореза частиц. Если суспензия или коллоид окрашены, можно визуально наблюдать изменение положения границы и измерять скорость ее движения с помощью специальной шкалы, помещаемой за прибором. Иногда границу можно сделать видимой с помощью флуоресценции в ультрафиолетовом свете; прибор в этом случае должен быть изготовлен из кварца. Существуют также микроскопич. методы наблюдения электрофореза отдельных частиц.

Для простейшего случая — электрофореза твердой сферич. непроводящей частицы в достаточно разб. р-ре электролита имеем: гидродинамич. сила $F_r = 6\pi\eta a v_0$ (a и v_0 — соответственно радиус и скорость частицы), действующая на движущуюся частицу, уравнивается электр. силой $F_e = qE$ (q — заряд частицы). Из этого условия находим:

$$v_a = \frac{q}{6\pi\eta a} E \quad (7)$$

Потенциал вблизи поверхности частицы равен $q/\epsilon a$; если принять, что он совпадает с ζ -потенциалом, то для электрофоретич. подвижности частицы (т. е. скорости в поле единичной напряженности) найдем:

$$\mu_e = \frac{\zeta e}{6\pi\eta} \quad (8)$$

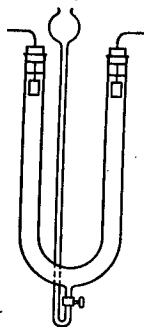
В случае электрофореза жидких и проводящих твердых частиц рассмотрение значительно усложняется, поскольку в этих случаях необходимо учитывать токи, возникающие в объеме частицы при ее движении.

Секундарный потенциал экспериментально наиболее подробно изучен для случая падения ртутных капель в вязкой среде. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с теоретически вычисленным значением седиментационного потенциала. Его величина w , отнесенная к единице высоты столба падающих капель, определяется по ф-ле:

$$w = \frac{4\pi\sigma(\rho - \rho') g a^4}{3\kappa(2\eta + 3\eta' + \sigma^2/\kappa)} \quad (9)$$

где n — число капель в единице объема (предполагается, что $\sqrt[3]{n^{-1}} \gg a$, так что расстояние между каплями много больше их радиуса); η , ρ , κ — соответственно вязкость, плотность и проводимость жидкости, в к-рой происходит движение; η' , ρ' — соответственно вязкость и плотность вещества капли, g — ускорение силы тяжести.

Наиболее широкое практич. применение находят электроосмос и электрофорез. Электроосмос применяется для очистки коллоидных р-ров от примесей (напр.,



получение чистой окиси алюминия из алюминатов); для очистки глицерина, сахарных сиропов, желатина, воды и др. Электроосмос используют при дублении кожи, что сокращает длительность процесса в десятки раз, а также при окраске нек-рых материалов.

Электрофорез применяют для отделения взвешенных в жидкости мелких частиц, не поддающихся фильтрации или отжиманию, для обезвоживания торфа, очистки глины и каолина для химич. пром-сти, для обезвоживания красок, осаждения каучука из латекса, разделения масляных эмульсий и т. д. Электрофорез используют также для осаждения дымов и туманов, представляющих собой системы, в к-рых мельчайшие твердые или жидкие частицы распределены в газовой фазе.

Лит.: Глессон С. Введение в электрохимию, пер. с англ., М., 1951; Левин В. Г., Физико-химическая гидрохимия, 2 изд., М., 1958; The encyclopedia of electrochemistry, Ed. C. A. Hampel, [N. Y.], 1964. Ю. Я. Гуревич.

ЭЛЕКТРОЛИЗ — процессы, протекающие на электродах при пропускании электрич. тока через растворы или расплавы электролитов. На поверхности положительного электрода (анода) ионы, молекулы или атомы отдают электроны, т. е. протекает реакция электрохимич. окисления. На электроде, подключенном к отрицательному полюсу источника постоянного тока (катоде), происходит присоединение электронов, т. е. реакция электрохимич. восстановления. Между временем пропускания через раствор или расплав электролита электрич. тока (количеством электричества) и количеством образующегося или расходуемого вещества имеются строгие количественные соотношения, определяемые *Законом Фарадея*. Первый закон Фарадея гласит, что количество прореагировавшего при электролизе вещества пропорционально количеству прошедшего через раствор электричества:

$$\Delta m = k_e Q$$

где Δm — количество прореагировавшего вещества, Q — количество электричества; k_e — коэфф. пропорциональности, показывающий, сколько вещества прореагировало при прохождении единицы количества электричества. Величина « k » называется электрохимич. эквивалентом.

Согласно второму закону Фарадея, при определенном количестве прошедшего электричества отношение масс прореагировавших веществ равно отношению их химич. эквивалентов A :

$$\frac{\Delta m_1}{A_1} = \frac{\Delta m_2}{A_2} = \frac{\Delta m_3}{A_3} = \text{const}$$

Э. связан с наличием определенного электрич. поля, под действием к-рого в электролите могут возникать нек-рые характерные процессы. Э л е к т р о к и н е т и ч е с к и е п р о ц е с с ы п р о и с х о д я т в тех случаях, когда одна фаза диспергирована в другой; к их числу относятся э л е к т р о ф о р е з — движение взвешенных твердых частиц внутри жидкости. При иложении электрич. поля наблюдается и явление э л е к т р о о с м о с а — движение жидкости относительно твердого тела.

Аппараты для Э. наз. электролизерами, электролитич. ячейками или электролитич. ваннами. Простейшая схема электролизера представлена на рис. 1.

Корпус электролизера изготовляют из стали, керамики, пластмассы, стекла. Для защиты от коррозии и действия высоких темп-р корпус электролизера иногда изнутри гуммируют, выкладывают пластмассой, огне-

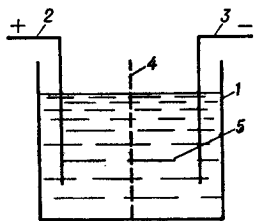


Рис. 1. Схема электролизера: 1 — корпус; 2 — анод; 3 — катод; 4 — диафрагма; 5 — электролит.

упорным кирпичом или коррозионностойкими в данной среде металлами. Для поддержания определенного теплового режима в нек-рых случаях снабжают теплоизоляцией. Пример конструкции электролизера представлен на рис. 2.

Для изготовления катодов применяют сталь, многие цветные металлы (ртуть, свинец, платину, цинк, олово, медь, алюминий), сплавы металлов, уголь или графит. Аноды бывают растворимые и нерастворимые. Растворимые аноды изготовляют из вышеперечисленных цветных металлов, углеродистой стали, некоторых других сплавов, нерастворимые аноды — из платины, графита или угля, никеля, нержавеющей стали, двуокиси свинца, двуокиси марганца, магнетита. В нек-рых случаях используют т. наз. биметаллич. аноды, у к-рых тонкий слой драгоценного металла, например платины, наносится на токоподводящую основу из другого металла, инертного в данном электролите и в данных

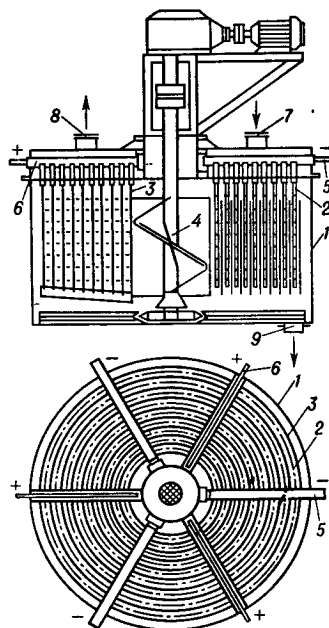


Рис. 2. Электролизер для получения перманганата калия: 1 — корпус; 2 — катод; 3 — анод; 4 — мешалка; 5 — токоподвод к катоду; 6 — токоподвод к аноду; 7 — загрузочный люк; 8 — отвод газов; 9 — штуцер для выгрузки.

условиях Э. Материал для электродов выбирается с учетом многих факторов — природы исходного и конечного продуктов Э., природы электролита, условий проведения процесса и т. д.

Электролитами могут быть минеральные или органич. к-ты, соли или их смеси. В нек-рых случаях электролит одновременно является исходным веществом для получения того или иного продукта электрохимич. окисления или восстановления, в других случаях — лишь токопроводящей добавкой. Растворителями для электролитов служит вода, спирты, пиридин, диметилформамид, ацетонитрил и нек-рые другие органич. соединения или их смеси. Э. можно проводить и без растворителя, в расплаве электролита или смеси электролитов.

В тех случаях, когда необходимо исключить взаимодействие продуктов Э., образующихся на аноде и катоде, в электролизер вводится пористая перегородка — д и а ф р а г м а, разделяющая его минимум на два электродных пространства — анодное и катодное. Раствор, заливаемый в анодное пространство, называется анолитом, в катодное — католитом. Диафрагмы бывают погруженными и фильтрующими. Погруженные диафрагмы должны иметь большое диффузионное сопротивление и быть селективно проницаемы лишь для ионов электролита, но задерживать продукты электролиза. Фильтрующие диафрагмы, обладающие низким диффузионным сопротивлением, принимают в тех случаях, когда Э. проводят с противотоком — электролит перетекает через диафрагму из одного электродного пространства в другое навстречу движению ионов, обуславливающих электропроводность р-ра.

Диафрагмы характеризуются объемной пористостью, проницаемостью, электрическим сопротивлением. Объемная пористость g , характеризующая долей объема пор к общему объему диафрагмы, определяется из ур-ния:

$$g = 1 - \frac{d_{\text{каж.}}}{d_{\text{ист.}}}$$

где $d_{\text{каж.}}$ — кажущаяся плотность диафрагмы, $d_{\text{ист.}}$ — истинная плотность. Объемная пористость измеряется в долях единицы или процентах. Проницаемость диафрагмы P зависит от площади фильтрующей поверхности диафрагмы ($S \text{ см}^2$), толщины δ (см), гидростатич. давления h (см вод. ст.), вязкости η (спуаз) и времени протекания τ (час):

$$P = k \frac{S \cdot h \tau}{\delta \eta}$$

где k — коэфф. проницаемости, величина, характерная для данного вида диафрагмы. Электрическое сопротивление диафрагмы R может быть определено из след. соотношения:

$$R = \rho \frac{\delta \beta}{g S}$$

где β — коэфф. извилистости пор, показывающий, во сколько раз длина поры превышает толщину диафрагмы (значения остальных членов данного уравнения объяснены при рассмотрении предыдущих выражений).

Диафрагмы должны обладать хорошей химич. стойкостью в условиях Э. и достаточной механ. прочностью. Материалом для изготовления диафрагм служат асбест, керамика, пластмассы. В нек-рых случаях, напр. при Э. расплавов, применяют металлич. диафрагмы. В последние годы в процессах Э. получают распространение *ионитовые диафрагмы*, проницаемые только для ионов одного заряда (катионов или анионов). Диафрагмы не только препятствуют взаимодействию продуктов Э., но и позволяют предотвратить или существенно уменьшить обратное окисление или восстановление этих продуктов на электродах. В этом случае применяют либо погруженные диафрагмы, либо ионитовые.

Эффективность Э. оценивают рядом факторов, к числу к-рых относятся: сила тока, напряжение, коэфф. полезного использования напряжения, плотность тока, выход по току, выход по веществу, коэфф. полезного использования электроэнергии (выход по энергии), расход электроэнергии на единицу полученного продукта.

Сила тока или нагрузка на электролизер характеризует его производительность. Чем выше сила тока, пропускаемого через электролизер, тем больше продукта можно получить при эксплуатации данного электролизера. Наблюдается тенденция к созданию мощных электролизеров, рассчитанных в нек-рых случаях на десятки и сотни тысяч ампер (произ-во хлора, алюминия и т. д.).

Напряжение на электролизере складывается из нескольких составляющих:

$$U = e_a - e_k + \Delta e_a + \Delta e_k + e_{\text{эл.}} + e_{\text{диаф.}} + e_{\text{конт.}}$$

где: U — общее напряжение на ячейке; e_a и e_k — равновесные потенциалы анодной и катодной реакций; Δe_a и Δe_k — анодная и катодная поляризация или пере-напряжение (см. *Поляризация электрохимическая, Переонапряжение*); $e_{\text{эл.}}$ и $e_{\text{диаф.}}$ — падение напряжения в электролите и в диафрагме; $e_{\text{конт.}}$ — падение напряжения в контактах. Сумма $e_a - e_k$ наз. *напряжением разложения*. Эта величина соответствует части расходуемой на Э. электроэнергии, к-рая идет непосредственно на изменение внутренней энергии веществ.

При Э. стремятся к уменьшению напряжения на ячейке за счет величин поляризации и омических составляющих баланса напряжения, т. е. слагаемых, обусловленных необратимостью процесса. Напряжение разложения обусловлено природой реагирующего вещества, а поэтому не может быть изменено. Значения Δe_a и Δe_k могут быть уменьшены в зависимости от ха-

рактера электрохимич. реакции, протекающей на электроде, путем перемешивания, повышения темп-ры электролита, изменения состояния поверхности электрода и за счет ряда других факторов.

Падение напряжения в электролите, выражаемое ур-нием $R = \rho L / S$, где ρ — уд. сопротивление электролита, *ом·см*, L — расстояние между электродами, *см* (без учета диафрагмы), S — площадь сечения электролита, через к-рую проходит электр. ток, *см*², может быть уменьшено, как следует из приведенного выражения, сближением электродов, введением в раствор более электропроводных добавок, а также повышением темп-ры. Если Э. сопровождается образованием газов, то приведенное выше выражение не всегда точно соответствует падению напряжения в электролите. Это объясняется тем, что выделяющиеся на электродах пузырьки газов уменьшают активное сечение электролита S и удлиняют путь тока от одного электрода к другому. Это явление наз. *газообразованием*, к-рое может быть определено как отношение объема занимаемого в данный момент пузырьками газа к общему объему электролитич. ячейки. Влияние газонаполнения на электропроводность электролита может быть учтено с помощью след. выражения:

$$\rho / \rho_0 = 1 - 1,78 \phi + \phi^2$$

где ρ и ρ_0 — соответственно уд. сопротивления сплошного и газонаполненного электролита, ϕ — газонаполнение. Величина газонаполнения может быть уменьшена повышением темп-ры, а также особым устройством конструкций электродов, обеспечивающих свободное удаление газов из ячейки.

Падение напряжения в диафрагме было оценено при рассмотрении вопроса о роли диафрагмы в Э. Что касается падения напряжения в контактах, то эта величина зависит от совершенства контактов, чистоты контактируемых поверхностей. Существует довольно много конструктивных решений электродных контактов.

Коэффициентом полезного использования напряжения наз. отношение напряжения разложения к общему напряжению на ванне:

$$\eta_{\text{напр.}} = (e_a - e_k) / U$$

Плотностью тока наз. отношение силы проходящего через электролизер тока к величине поверхности электрода; измеряют в *а/см*² (*дм*² или *м*²). В пром-сти работают с различными плотностями тока — от нескольких сотен *а/м*² (гальваностегия, гидроэлектрометаллургия, произ-во хлора) до нескольких тысяч *а/м*² (Э. расплавленных сред, электросинтез и т. д.). Величина плотности тока характеризует количество продукта, получаемого с единицы электродной поверхности, т. е. производительность электролизера. Поэтому, если повышение плотности тока не вызывает падения выхода продукта Э., стремятся к проведению процесса с максимально возможными плотностями тока. Однако при выборе оптимальных значений плотностей тока в нек-рых случаях необходимо принимать во внимание увеличение себестоимости продукта за счет повышения расхода электроэнергии на Э. вследствие увеличения напряжения с ростом плотности тока.

При Э. ток, пропускаемый через электролизер, может расходоваться на несколько параллельных электрохимич. реакций. Напр., при Э. водных р-ров реакции электрохимич. окисления или восстановления растворенного вещества сопутствует реакция разложения воды на кислород и водород, выделяющиеся соответственно на аноде и катоде. При электролизе кристаллизосольных расплавов ток в определенных условиях может расходоваться не только на выделение алюминия, но и на образование на катоде металлич. натрия.

Следовательно, пропускаемый через электролит ток распределяется между несколькими процессами, протекающими на данном электроде одновременно:

$$I = i_1 + i_2 + i_3 + \dots + i_n$$

где: I — ток, проходящий через электролизер; i_1 и i_2 — ток, расходуемый в единицу времени на первую и на вторую электрохимич. реакции.

Для того чтобы учесть эффективность использования пропущенного через электролизер количества электричества на образования того или иного продукта, вводится понятие выхода по току. Выход по току — отношение количества теоретически необходимого для получения того или иного продукта электричества (по закону Фарадея) к практически затраченному количеству электричества. С целью уменьшения затрат электроэнергии на побочные электрохимич. реакции и повышения выхода по току стремятся проводить Э. в таких условиях, при к-рых затруднено разложение растворителя, т. е. велика поляризация при окислении или восстановлении растворителя (напр., перенапряжение кислорода или водорода). Это достигается повышением плотности тока, изменением темп-ры электролита, подбором материала электрода и т. д.

Выход по веществу — отношение количества полученного в результате электрохимич. реакции продукта к тому количеству, к-рое должно образоваться теоретически, исходя из данной загрузки исходного продукта. Коэффициент полезного использования электроэнергии (выход по энергии) — отношение теоретически необходимого для получения единицы количества вещества электроэнергии к практически израсходованному. Теоретически необходимое количество электроэнергии — то количество ее, к-рое было бы необходимым для получения единицы количества вещества, если бы процесс происходил со 100%-ным выходом по току и при напряжении, равном напряжению разложения.

Следовательно, выход по энергии может быть определен по формуле:

$$\eta_E = W_0 / W = \eta_{\text{ток.}} \cdot \eta_{\text{напр.}}$$

Выход по току $\eta_{\text{ток.}}$ и по веществу, а также коэфф. полезного использования электроэнергии $\eta_{\text{напр.}}$ обычно измеряют в процентах. Расход электроэнергии обычно относят к единице произведенного количества продукта и измеряется в $\text{вт} \cdot \text{ч} / \text{кг}$ или $\text{квт} \cdot \text{ч} / \text{т}$. Для расчета расхода электроэнергии постоянного тока на 1 т произведенного электролизом продукта можно воспользоваться следующей формулой:

$$W_{\text{п}} = \frac{1 \cdot 10^6 U}{k_E \eta_{\text{ток.}} \cdot 1000}$$

где: $W_{\text{п}}$ — расход электроэнергии постоянного тока, $\text{квт} \cdot \text{ч} / \text{т}$; U — напряжение на электролизере, в; k_E — электрохимич. эквивалент, $\text{г} / \text{а} \cdot \text{ч}$; $\eta_{\text{ток.}}$ — выход по току, доли ед.; 1000 — коэфф. для перевода $\text{вт} \cdot \text{ч}$ в $\text{квт} \cdot \text{ч}$. Расход электроэнергии переменного тока на единицу произведенного продукта может быть определен делением расхода электроэнергии постоянного тока на то же количество продукта на коэфф. преобразования переменного тока в постоянный.

Э. можно проводить периодически и непрерывно. В первом случае постоянный электрич. ток пропускают через электролит до тех пор, пока все или определенная часть находящегося в нем исходного вещества не восстановится или не окислится в целевой продукт. Затем электролит сливают, ванну заполняют свежей порцией электролита и исходного вещества и снова проводят Э. Если электролит непрерывно поступает и отводится из электролизера, то процесс Э. является

непрерывным. Продолжительность непрерывной эксплуатации электролитич. ванны в этом случае определяется сроком службы электродов, диафрагмы или к.-н. другими факторами, не связанными с составом р-ра. При непрерывном Э. электролит может одновременно подаваться в несколько электролитич. ванн (параллельное питание). Если выход по току зависит от концентраций конечного и исходного веществ, то целесообразно пропускать электролит последовательно через ряд электролизеров, установленных каскадом. Хотя в последних электролизерах каскада выход по току, вследствие низкой концентрации исходного вещества и большой концентрации конечного, невелик, все же удается за счет высоких выходов по току в первых электролизерах сохранить средний выход достаточно хорошим. Электролизеры включаются в электрич. цепь постоянного тока чаще всего последовательно, а в нек-рых случаях — параллельно. Ряд электролизеров, соединенных последовательно, образует серию, напряжение на к-рой равно сумме напряжений на каждой ванне плюс падение напряжения в токоподводящих шинах и контактах.

Э. широко применяется в различных отраслях пром-сти.

В химич. пром-сти Э. получают такие важные продукты, как хлор и щелочи, хлораты и перхлораты, надсерную к-ту и персульфаты, перманганат калия, органич. соединения, химически чистые водород и кислород, фтор и ряд других ценных продуктов. В цветной металлургии Э. используется для рафинирования металлов, для извлечения металлов из руд. Металлы, к-рые не могут быть выделены из водных р-ров, вследствие высокого отрицательного потенциала получают в цветной металлургии Э. расплавленных сред, в качестве к-рых служат соли этих металлов, содержащие добавки различных соединений, вводимые с целью понижения темп-ры плавления расплава, повышения электропроводности и т. д. К числу металлов, получаемых Э. расплавленных сред, относятся алюминий, магний, титан, цирконий, уран, бериллий и ряд других.

Э. применяют во многих отраслях машиностроения, радиотехнич., электронной, полиграфич. пром-сти для нанесения тонких покрытий металла на поверхность изделий для защиты их от коррозии, придания декоративного вида, повышения износостойкости, жаростойкости, получения металлч. копий (см. *Гальванотехника*).

Лит.: Хомяков В. Г., Машовец В. П., Кузьмин Л. Л., *Технология электрохимических производств*, М. — Л., 1949; Глессон В. И., *Введение в электрохимию*, пер. с англ., М., 1951; Лайнер С. И., Кудрявцев Н. Т., *Основы гальваностегии*, ч. 1—2, 3 изд., М., 1953—57; Билитер Ж., *Промышленный электролиз водных растворов*, пер. с нем., М., 1959; R e g e r A., *Electrochemical processes in chemical industries*, Prague, 1957; M a n t e l l C., *Electrochemical engineering*, N. Y. — [a. o.], 1960; Федотьев Н. П. [и др.], *Прикладная электрохимия*, Л., 1962; Стендер В. В., *Прикладная электрохимия*, Харьков, 1961; Баймаков Ю. В., Журинов А. И., *Электролиз в гидрометаллургии*, М., 1963; Антопов Л. И., *Теоретическая электрохимия*, М., 1965. М. Я. Фишин.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ — самопроизвольное распадение электролита в растворе с образованием положительно и отрицательно заряженных ионов — соответственно катионов и анионов. Классич. теория Э. д. была создана С. Аррениусом в 1887. Она предполагает, что не все молекулы электролита в растворе распадаются на ионы. Отношение числа диссоциированных молекул к исходному числу недиссоциированных молекул электролита наз. степенью диссоциации (α), причем $0 \leq \alpha \leq 1$. Степень диссоциации связана с Вант-Гоффа коэфф-циентом i соотношением $\alpha = (i-1)/(n-1)$, где n — число ионов, на к-рое диссоциирует молекула электролита. С уменьшением концентрации р-ра степень дис-

социации возрастает и в бесконечно разб. р-ре $\alpha = 1$ для всех электролитов. Степень диссоциации зависит также от природы электролита и растворителя. В общем случае α тем больше, чем выше диэлектрич. проницаемость растворителя.

Величина α не очень удобна для характеристики р-ра электролита, так как она зависит от концентрации р-ра. Более удобной характеристикой концентрации электролита к диссоциации является константа диссоциации K , к-рая, согласно закону действующих масс, определяется след. выражением:

$$K = \frac{C_+^n C_-^n}{C}$$

где C_+ и C_- — концентрации катионов и анионов соответственно, n_+ и n_- — числа катионов и анионов, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита, а C — концентрация молекул электролита в р-ре. Величина C определяется в этом случае выражением $C = C_0(1 - \alpha)$, где C_0 — исходная концентрация электролита. Константу диссоциации можно выразить через величину степени диссоциации. Для электролита, к-рый образует в р-ре одинаковое число катионов и анионов, эта связь выражается *Оствальда законом разбавления* $K = C_0 \alpha^2 / (1 - \alpha)$. Т. обр., для определения числа свободных ионов в растворе электролита необходимо и достаточно знать константу диссоциации электролита, к-рая так же, как и степень диссоциации, зависит от природы электролита, растворителя и температуры, но не зависит от концентрации р-ра.

Константа диссоциации определяется экспериментально след. основными методами: 1) для к-ты — по зависимости эдс элемента, состоящего из водородного и хлорсеребряного электродов и содержащего изучаемую к-ту, ее соль и хлорид какого-нибудь металла, от концентрации; 2) по зависимости электропроводности р-ра от концентрации электролита. Подставляя в ур-ние для электропроводности вместо концентрации электролита произведение степени диссоциации на концентрацию, получают величину α и по приведенному выше выражению вычисляют K ; 3) спектрофотометрическим методом. Спектры поглощения ионов и недиссоциированных молекул различаются длиной волны. По интенсивности полос, соответствующих данной частице, оценивается ее концентрация, а из соотношений концентраций вычисляется константа диссоциации. Спектрофотометрич. метод имеет большое значение для изучения природы р-ров электролитов, т. к. это единственный прямой метод обнаружения в р-ре недиссоциированных частиц.

По величине степени диссоциации электролиты условно разделяют на две группы: сильные и слабые. К сильным электролитам относятся вещества, к-рые в твердом состоянии образуют кристаллич. решетку ионного типа. Так, NaCl образует решетку, в к-рой невозможно выделить одну молекулу. Тем более маловероятно образование молекулы NaCl в водном р-ре. Поэтому вычисление степени и константы диссоциации для электролитов типа NaCl бессмысленно. Однако в определенных условиях, напр. в растворителях с малой диэлектрич. проницаемостью, электролиты, имеющие в твердом виде ионную решетку, могут образовывать благодаря электростатич. притяжению противоположно заряженных ионов агрегаты, к-рые в целом не несут электрич. заряда. Такие агрегаты наз. *ионными парами*, а процесс их образования — ассоциацией. Ионная пара не является изолированной молекулой в р-ре, как, напр., недиссоциированная молекула уксусной к-ты. Ионы, образующие ионную пару, сольватированы, так что ионная пара — это сложный агрегат из ионов и молекул растворителя (см. *Сольватация*). Концепция ионных пар была введена Семенченко и независимо от него Бьеррумом. Вычисляя электростатич. взаимодействие сблизившихся

ионов, последний показал, что функция, учитывающая вероятность нахождения одного иона вблизи другого, имеет хорошо выраженный минимум. Расстояние между ионами q , соответствующее этому минимуму, выражается след. соотношением:

$$q = |Z_+ Z_-| e^2 / 2 D k T$$

где Z_+ и Z_- — заряды ионов, e — заряд электрона, D — диэлектрич. проницаемость растворителя, k — константа Больцмана и T — абсолютная темп-ра. Те ионы, к-рые сблизились на расстояние меньше q , можно рассматривать как недиссоциированные. Если ионы находятся на расстоянии большем q , то они считаются независимыми. Величина q наз. *параметром Бьеррума*. Для воды при 25° $q = 3,57$ Å. Для доли ассоциированных ионов в р-ре θ теория Бьеррума дает следующее выражение:

$$\theta = 4 \cdot 10^{-3} N C (e^2 / D k T)^3 Q(b)$$

где N — число Авогадро, а $Q(b)$ — нек-рая интегральная функция, значения к-рой табулированы в зависимости от параметра $b = (e^2 / D a k T)$, где a — расстояние наибольшего сближения ионов. Тогда выражение для константы ассоциации имеет вид: $K = (1 - \theta)^2 C / \theta$. Хотя теория Бьеррума и является приближенной, она оказалась весьма полезной при вычислении степени ассоциации электролитов.

Теперь можно дать более полное определение сильных электролитов. В настоящее время к сильным электролитам относят вещества, к-рые в р-ре полностью ионизированы (не содержат недиссоциированных молекул) и не образуют ионных пар. Таких веществ сравнительно немного (см. *Электролиты*). Вопрос о принадлежности данного вещества к группе сильных электролитов нередко является спорным. Основным критерием при этом служит отсутствие точных доказательств образования к.-л. форм ассоциации. Прямые методы обнаружения ионной ассоциации являются спектрофотометрические и рентгеноструктурные. В случае сильных электролитов, напр. р-ра NaCl в воде, ионные пары не обнаружены даже при высоких концентрациях. В очень конц. р-рах в этом случае наблюдается структура, сходная с кристаллической.

Слабые, или ассоциированные, электролиты характеризуются наличием в р-ре недиссоциированных молекул или ионных пар. Примерами типично слабых электролитов являются органич. кислоты, а также многоосновные кислоты. Ниже приведены логарифмы константы диссоциации ряда к-т в воде при 25° :

	$-\lg K$		$-\lg K$
Муравьиная . . .	3,752	Угольная K_1	6,352
Уксусная	4,756	K_2	10,329
Пропионовая . .	4,874	Борная	9,234

Многоосновные к-ты или многозарядные соли легче диссоциируют с отщеплением первого иона; дальнейшая диссоциация затруднена. Так, напр., серная к-та в водном р-ре при не слишком высоких концентрациях на первой стадии диссоциации ($H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$) является неассоциированным электролитом ($K \sim 1 \cdot 10^3$), на второй — умеренно слабым электролитом ($K \sim 0,01$). Согласно теории Бьеррума, величина $-\lg K$ обратно пропорциональна диэлектрич. проницаемости растворителя и абсолютной темп-ре. На практике, однако, такая строгая зависимость соблюдается далеко не всегда. Следует учитывать, что особенности взаимодействия ионов с растворителем сильно влияют на величину степени диссоциации электролита. Иногда заметная диссоциация электролита наблюдается в растворителях даже с низкой диэлектрич. проницаемостью.

Электролиты, образующие в твердом виде решетку ионного типа, диссоциируют в р-ре значительно силь-

нее, чем многие к-ты и основания. Константы диссоциации водных р-ров KNO_3 , CaOH^+ и LaSO_4^+ при 25° составляют соответственно 1,73, $4 \cdot 10^{-2}$ и $2,1 \cdot 10^{-4}$.

Поскольку соли неорганич. к-т имеют довольно большие значения констант диссоциации, экспериментальное определение величин K в этом случае представляет значительные трудности. Так, по константе диссоциации для KNO_3 можно подсчитать, что в 0,1 н. р-ре содержится лишь ок. 3% ионных пар от общего количества соли. Ввиду многообразия свойств электролитов в настоящее время невозможно дать строгие закономерности Э. д. веществ с ионным типом решетки. В общем случае можно привести следующие закономерности. Неполная диссоциация электролитов наблюдается для солей, катионы к-рых склонны к образованию ковалентной связи с анионами, напр. соли таллия, кадмия, серебра и др. Ионы, несущие заряд выше 1, как правило, образуют в р-ре ионные пары, причем этот эффект особенно явно выражен в случае несимметричных электролитов, т. е. таких, к-рые составлены из многозарядных анионов и одновалентных катионов и наоборот (напр., Na_2SO_4 , $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, CaCl_2 , LaCl_3). В случае несимметричных электролитов Э. д. происходит в основном с отщеплением одного иона.

Кроме ионных пар и недиссоциированных молекул, в р-ре электролита могут образовываться более сложные агрегаты, состоящие из трех и более ионов. Это т. наз. ионные тройники, квадруплы и т. д. Представление об образовании в р-рах электролитов ионных тройников было введено Фуоссом и Краусом для объяснения зависимости электропроводности слабых электролитов от концентрации р-ра. Эквивалентная электропроводность многих электролитов в неводных растворителях, имеющих низкие значения диэлектрич. проницаемости, с ростом концентрации раствора обычно уменьшается до определенного значения, проходит минимум и затем возрастает. Поскольку степень диссоциации электролита не может увеличиваться с ростом концентрации раствора, то Фуосс и Краус предположили, что в достаточно конц. р-рах наряду с ионными парами образуются ионные тройники типа $+-+$ или $---+$. Такие частицы несут электр. заряд и поэтому способны проводить электр. ток. Концепция ионных тройников широко используется в научной литературе для интерпретации экспериментальных данных по зависимости электропроводности от концентрации р-ра для слабых электролитов. Однако ионные тройники не были обнаружены прямыми методами, напр. спектроскопическим. Поэтому, хотя представление об образовании ионных тройников и является в ряде случаев полезным, следует помнить, что существование таких агрегатов не доказано. Нек-рые авторы сомневаются в реальности существования ионных тройников.

Лит.: Робинсон Р., Стокс Р., Растворы электролитов, пер. с англ., М., 1963; Харнед Г., Оуэн Б., Физическая химия растворов электролитов, пер. с англ., М., 1952; Монк С. В., *Electrolytic dissociation*, L.—N. Y., 1961; Измайлов Н. А., *Электрохимия растворов*, Харьков, 1958; Сухотин А. М., *Вопросы теории растворов электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью*, Л., 1959. Ю. М. Поваров.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ — вещества, к-рые при растворении сообщают р-ру способность проводить электрический ток. Э. называют также проводниками второго рода. Типичным Э. является водный р-р NaCl . Э. при растворении распадаются на положительно и отрицательно заряженные частицы — ионы, присутствие к-рых и обуславливают особые свойства Э. по сравнению с неэлектролитами. В растворе ионы являются независимыми кинетич. единицами и участвуют в химич. и в электрохимич. реакциях часто независимо от природы других ионов, присутствующих в растворе. Э., к-рые в р-ре распадаются на два иона, наз.

с и м м е т р и ч н ы м и (или бинарными), так как при этом образуется 1 катион и 1 анион, заряды к-рых равны. Если же при диссоциации образуется разное число анионов и катионов (напр., в р-ре Na_2SO_4), то такие Э. наз. н е с и м м е т р и ч н ы м и. По числу образующихся ионов несимметричные Э. делят на тернарные (3 иона), квартернарные (4) и т. д.

Для удобства экспериментального и теоретич. изучения Э. делят на две основные группы: сильные (целиком диссоциируют на ионы) и слабые (об условности такого деления Э. см. *Электролитическая диссоциация*). Сильных Э. сравнительно немного. К ним относят минеральные соли щелочных и щелочноземельных металлов, а также галогениды, перхлораты и нитраты нек-рых переходных металлов. Минеральные к-ты и щелочи являются сильными Э. лишь в достаточно разб. водных р-рах; в конц. р-рах они диссоциированы не полностью. Более многочисленный класс слабых Э. включает в себя большинство органич. солей, к-т и оснований, а также многие неорганич. вещества, к-рые в р-ре образуют многозарядные ионы. Следует отметить, что одна и та же соль, напр. LiCl , может быть сильным Э. в водном р-ре и слабым в растворителях с более низкой диэлектрич. проницаемостью (спирты, кислоты и др.).

Особенность физич. свойств р-ров Э. вызвана двумя основными причинами. Во-первых, ион в р-ре, вследствие существования вокруг него электростатич. поля напряженности ($\sim 10^7$ в/см), сильно взаимодействует с близкими молекулами-диполями растворителя, образуя сферу сольватации (в случае водного р-ра — сферу гидратации). Поэтому, напр., давление пара над р-ром Э. заметно ниже, чем над р-ром неэлектролита той же концентрации. Во-вторых, заряженные ионы в р-ре взаимодействуют друг с другом за счет электростатич. сил. Это также отражается на физич. свойствах растворов Э. Так, напр., электропроводность р-ров с возрастанием концентрации увеличивается не прямо пропорционально числу заряженных ионов в единице объема, а по более сложной зависимости (см. *Электропроводность электролитов*). С уменьшением концентрации р-ра, т. е. с увеличением средних межионных расстояний, электростатич. взаимодействие ионов уменьшается и их подвижность возрастает. Межионное электростатич. взаимодействие заметно сказывается и на термодинамич. свойствах р-ров Э. Для того, чтобы к р-рам Э. можно было применять термодинамич. уравнения, выведенные для идеальных газов, вместо концентрации р-ра c_i используют его активность a_i , которая определяется соотношением $a_i = f_i c_i$, где f_i — коэфф. активности. Величина f_i зависит от заряда и радиуса иона, диэлектрич. проницаемости растворителя и темп-ры, а для конц. р-ров — и от природы Э. и растворителя. Кроме того, коэфф. активности сложным образом зависит от концентрации р-ра. Для разб. р-ров (концентрации меньше 0,01 моль/л) f_i можно вычислить по теории Дебая — Гюккеля. Согласно этой теории, вокруг иона в р-ре образуется ионная атмосфера из других ионов, заряд к-рой равен по величине и противоположен по знаку заряду центрального иона. Учитывая взаимодействие иона с ионной атмосферой, для коэфф. активности ионов можно получить след. ур-ние:

$$\ln f_{\pm} = \sqrt{2\pi N \cdot 10^{-3} \cdot \frac{Z^2 e^2}{(DkT)^{3/2}}} \cdot \sqrt{C}$$

где N — число Авогадро, e — заряд электрона, D — диэлектрич. проницаемость растворителя, k — константа Больцмана, T — абсолютная темп-ра и C — концентрация в моль/л. В последние годы с использованием новых методов статистич. физики получены более точные ур-ния для f_i , в частности, учитывающие конечные размеры ионов. Однако все ур-ния приме-

нимы обычно лишь для разб. р-ров. На практике коэфф. активности определяют экспериментальным путем.

Мерой взаимодействия иона с растворителем является энергия сольватации. Для водных р-ров экспериментально определены энергии гидратации для многих Э. В общем случае эта величина возрастает пропорционально квадрату заряда иона и обратно пропорционально его кристаллографич. радиусу. Другие физич. свойства растворов Э., такие как диффузия, вязкость, плотность, термохимич. и оптич. свойства, также заметно отличаются от свойств р-ров неэлектролитов. Характерным для всех этих свойств является сложная зависимость от концентрации р-ра. Э. играют большую роль в науке и технике. Кроме непосредственного использования в токопроводящих р-рах, Э. часто применяют для приготовления р-ров с определенными физико-химич. свойствами, для выделения органич. веществ из р-ра (высаливание) и т. д.

Лит.: Харнед Г., Оуэн Б., Физическая химия растворов электролитов, пер. с англ., М., 1952; Робисон Р., Стокс Р., Растворы электролитов, пер. с англ., М., 1963; Измайлов Н. А., Электрохимия растворов, Харьков, 1959; Бродский А. И., Современная теория электролитов, Л., 1934; Gurney R. W., Ionic processes in solution, N. Y., 1953. Ю. М. Позаров.

ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ — отрасль техники, занимающаяся восстановлением металлов из их окислов и получением стали и сплавов различного состава с использованием электрич. энергии как источника тепла. Многие металлургич. процессы возможны только при высоких темп-рах, к-рые не могут быть достигнуты ни в одном металлургич. агрегате, кроме электрич. печей. Использование электрич. тока в металлургич. агрегатах позволяет легко и точно регулировать скорость подвода мощности к нагреваемому телу и, следовательно, его темп-ру, вести нагревание в различной атмосфере при разных давлениях. Преимущества электрич. печей обусловили широкое использование их в произ-ве высококачественных сталей и специальных сплавов, а также таких материалов, как искусственный графит, карбид кремния, плавные огнеупоры и др.

Высококачественная сталь отличается от обычной низким содержанием серы, фосфора, кислорода, водорода и других вредных или нежелательных примесей, высокими механич. и физич. свойствами. Для придания стали специальных свойств в нее вводят такие легирующие добавки, как хром, никель, марганец, кремний, вольфрам, молибден, ванадий, цирконий, бор и др. Как правило, эти легирующие элементы вводятся в сталь не в чистом виде, а в виде сплавов с железом, называемых ферросплавами. Ферросплавы в основном также производят в электрич. печах, восстанавливая окислы соответствующих легирующих элементов углеродом при высоких темп-рах. Небольшая часть сплавов, используемых для легирования, получается восстановлением вне печи, однако применяемые для этих процессов такие сильные восстановители, как кремний и алюминий, в свою очередь, производят в электрич. печах. Высоколегированные конструкционные, инструментальные, нержавеющие, кислотоупорные, жаростойкие и жароупорные стали выплавляются исключительно в электрич. печах.

Однако, учитывая большую энергоемкость электропечей металлургич. производства, развитие Э. неразрывно связано со строительством крупных тепловых и гидравлич. электростанций, обеспечивающих произ-во дешевой электроэнергии. Рост выплавки электростали в промышленно развитых странах, напр. в США и СССР, постоянно увеличивается и к началу 60-х гг. выплавка электростали составила ок. 10% к общей выплавке стали.

Одновременно с общим и уд. ростом выплавки электростали увеличивается мощность и емкость электрич. сталеплавильных печей. Напр., в США емкость дуговых печей в период с 1938 выросла почти в 2,5 раза. Увеличение размеров дуговых сталеплавильных печей продолжается, причем есть основания полагать, что для достижения оптимальных показателей плавки целесообразно дальнейшее увеличение мощности печей.

Наиболее широко для плавки высококачественных сталей используют два типа электрич. печей — дуговые и индукционные, различающиеся по способу преобразования электрич. энергии в тепловую. В дуговых печах подводимая электроэнергия превращается в тепло в электрич. дугах. Принципиальная возможность плавки металлов электрич. дугой установлена еще в 1803 В. В. Петровым. В индукционных печах металл нагревается токами, возникающими в нем вследствие электромагнитной индукции.

В последние годы стали использоваться еще два типа электрич. печей: 1. Электроречи сопротивления, в к-рых электрич. энергия превращается в тепловую в самой шихте или в специальных нагревательных элементах при прохождении по ним тока и передается нагреваемому телу лучеиспусканием и конвекцией. Примером может служить сталеплавильная печь, сконструированная Институтом электросварки им. Е. О. Патона АН УССР, в к-рой превращение электроэнергии в тепло происходит в слое расплавленного шлака с определенным электрич. сопротивлением. 2. Электроннолучевая печь, в к-рой электрич. энергия превращается в тепловую при торможении электронов, разогнанных до высоких скоростей электрич. полем, в поверхностном слое нагреваемого металла.

Дуговые печи. По способу нагревания дуговые печи делятся на три группы. 1) Печи прямого действия, в к-рых электрич. дуги горят между электродами и нагреваемым металлом (рис. 1); используются для выплавки стали. 2) Печи косвенного действия, в к-рых дуга горит между угольными электродами над металлом и шлаком и тепло передается излучением (рис. 2); применяют-

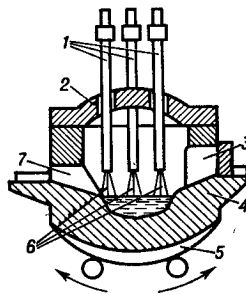


Рис. 1.

Рис. 1. Схема дуговой печи прямого действия: 1 — электроды; 2 — свод; 3 — рабочее окно; 4 — под печи; 5 — люлька для наклона печи; 6 — электрические дуги; 7 — выпускное отверстие.

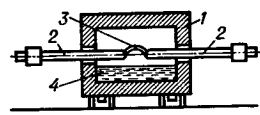


Рис. 2.

Рис. 2. Схема дуговой печи косвенного действия: 1 — корпус печи; 2 — электроды; 3 — электрическая дуга; 4 — расплавленный металл.

ся в основном для выплавки цветных металлов. 3) Печи с закрытой дугой, в к-рых дуги горят под слоем твердой шихты, окружающей электроды; шихта нагревается теплом электрич. дуги и за счет джоулевого тепла, образующегося при прохождении тока через шихту (рис. 3); применяют в основном для выплавки ферросплавов.

Современная дуговая сталеплавильная печь (рис. 1) состоит из железного кожуха цилиндрич. формы со сферич. днищем; внутри печь выложена огнеупорной кладкой. Сверху кожух накрывается съемным сводом из огнеупорного кирпича, выложенного по определенной форме в металлч. каркасе. Предусмотрена возможность нек-рого подъема свода, а иногда и отвода его в сторону для загрузки шихты сверху в печь. Обычно

печь питается трехфазным током и имеет три графитовых или угольных электрода 1, к-рые вертикально вводятся в плавильное пространство через специальные отверстия в своде. Электроды зажимаются электродержателями, что позволяет перемещать их специальным механизмом в печь по мере сгорания в процессе работы или поднимать электроды при поворотах, наклонах и выкатывании печи.

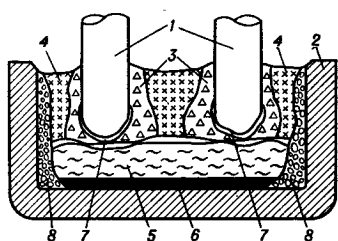


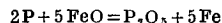
Рис. 3. Схема расположения шихтовых материалов, шлака и металла в электрической дуговой печи с закрытым колошником: 1 — электроды; 2 — угольная футеровка печи; 3 — зона наибольшего схода шихты; 4 — зона замедленного схода шихты; 5 — зона расплава шихты или шлака; 6 — жидкий металл; 7 — тонкая газовая прослойка; 8 — гарниссаж.

энергосистемы с высоким напряжением, к-рое понижается печным трансформатором приблизительно до 120—300 в. Для регулирования энергетич. и теплового режима плавки печные трансформаторы оборудованы переключателями, позволяющими изменять рабочее напряжение электр. дуг без выключения печи. Мощность каждого дугового разряда достигает от сотен до тысяч киловатт, поэтому печи оснащаются мощными источниками питания и сложным электр. оборудованием. В зависимости от емкости печи мощность печного трансформатора изменяется от 1350 кВа для 3-тонных печей до 45000 кВа для 180-тонных печей. Диаметр графитизированных электродов для этих печей меняется от 250 до 700 мм. Нормальная работа электр. дуг обеспечивается с помощью автоматич. регуляторов. Для обслуживания печи имеется рабочее окно 3, а для выпуска готовой стали выпускное отверстие со сливным желобом 7.

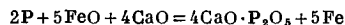
Высокая темп-ра плавления стали и шлака, а также сильное излучение от мощных электр. дуг обуславливают необходимость применения в дуговых сталеплавильных печах футеровки из специальных огнеупорных материалов, к-рые выдерживали бы нагрев до 1700° и выше. Кроме высокой огнеупорности, материалы футеровки должны обладать устойчивостью к химич. взаимодействию с расплавом окислов, из к-рых в основном составляется металлургич. шлак, определенной термостойкостью, т. е. способностью выдерживать резкие изменения темп-р без разрушения, и малой электропроводностью. Наибольшее применение для футеровки сталеплавильных дуговых печей нашли диас, магнезит, шамот, магнезитохромит и доломит. Кроме того, для футеровки используются теплоизоляционные и вязкие материалы. Химич. состав и свойства огнеупорных материалов см. в ст. *Огнеупорные материалы*.

Исходными шихтовыми материалами для произ-ва электростали являются стальной лом, мягкое железо, легированные металлоотходы, переделный чугун, окислители, шлакообразующие, ферросплавы и др. В основных дуговых печах большая часть электростали выплавляется по двум вариантам: плавка на «свежей» углеродистой шихте с окислением и переплав легированных отходов с частичным применением мягкого железа и ферросплавов. Основной задачей плавки по первому варианту является удаление из металла фосфора, серы, газов, неметаллич. включений и получение стали определенного химич. состава. После загрузки шихты в корпус печи опускают электроды и на них подают напряжение. Под действием высокой темп-ры возникших электр. дуг шихта под электродами плавится и жидкий металл стекает вниз на под

печи. По расплавлении всей шихты проводят окислительный период плавки. В печь вводят железную руду и частично газообразный кислород для окисления и удаления из металла кремния, марганца, фосфора и избыточного углерода. Окисление последнего сопровождается образованием пузырьков окиси углерода, вызывающих при своем выделении кипение ванны, что, в свою очередь, приводит к удалению из металла неметаллич. включений и газов (азота и водорода). Особенно важно удалить в этом периоде из металла фосфор, к-рый придает стали хладноломкость, т. е. хрупкость при низких темп-рах, снижает ее пластич. свойства и вязкость. Окисление фосфора происходит по реакции:



Известь, введенная в шлак, связывает фосфор в прочное соединение — тетракальциевый фосфат:



Для успешного протекания этой реакции в шлаке окислительного периода присадками железной руды и извести поддерживается высокое содержание исходных продуктов — FeO и CaO. Низкая темп-ра жидкого металла также способствует переходу фосфора в шлак, конечное содержание к-рого в стали в конце окислительного периода не должно превышать 0,015%. Во избежание обратного перехода фосфора из шлака в металл в следующем восстановительном периоде шлак окислительного периода удаляется из печи и наводится новый — из извести и плавикового шпата (CaF₂).

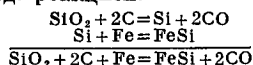
В восстановительном периоде необходимо удалить из металла серу и кислород, довести химич. состав до заданного и разогреть сталь до темп-ры, обеспечивающей нормальную разливку ее в изложницы. Сера образует с железом эвтектику, к-рая плавится при 985°. При нагреве слитков до темп-ры прокатки (~1200°) эвтектика, расположенная в основном по границам кристаллов металла, расплавляется, что приводит к разрушению слитков. Это явление наз. красноломкостью. Поэтому для качественной стали содержание серы ограничивается до 0,03—0,015%. Электродная ванна является одним из металлургич. агрегатов, в к-ром удаление серы производится наиболее успешно. Наличие в печи в этот период восстановительной атмосферы и непрерывное раскисление шлака углеродом, карбидом кальция или кремнием резко смещает реакцию обессеривания ($FeS + CaO + C = Fe + CaS + CO$) в сторону удаления серы из металла. Одновременно происходит и диффузионное раскисление стали, т. к. снижение содержания окислов железа в шлаке вызывает переход кислорода из металла в шлак. Окончательное связывание растворенного в металле кислорода и удаление его в шлак обычно производится присадками алюминия, химич. средство к-рого к кислороду значительно выше, чем у железа. Наклонив печь, хорошо раскисленный и нагретый металл с низким содержанием вредных примесей (P, S) и газов (N₂, H₂) сливают через выпускное отверстие по желобу в ковш.

При переплаве легированных отходов окислительный период отсутствует и восстановительный сокращается приблизительно на 0,5 часа. Необходимым условием успешной работы в этом варианте дуговой плавки является тщательная сортировка и отбор шихтовых материалов, а также высокое качество шлаковых составляющих и ферросплавов, поскольку процессы очистки стали от вредных примесей и газов развиваются незначительно.

Производство ферросплавов, необходимых для легирования и раскисления специальных сталей, в основном осуществляют в электр. рудовосстановительных печах непрерывного действия (рис. 3). В этих печах, выплавляющих ферросилиций, силикохром и силикомарганец, углеродистый ферро-

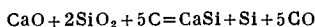
хром и ферромарганец и др., электроды все время погружены в слой твердой шихты, а металл и шлак выпускают периодически без выключения печи через специальные отверстия. Исходными материалами являются руды и концентраты, содержащие окислы соответствующих легирующих элементов, и углеродистые восстановители: кам.-уг. и пековый коксы, древесный и каменный угли. Для безуглеродистых сортов феррохрома, ферромарганца и ферротитана восстановителями служат кремний и алюминий. Все процессы восстановления окислов углеродом эндотермичны, т. е. идут с поглощением тепла при высоких темп-рах, поэтому руднотермич. печи имеют большие мощности, обеспечивающие работу трехфазных печей с силой тока до 40—50 тыс. а. Поскольку изготовление электродов большого диаметра для таких токов затруднено, то в ферросплавных печах преим. применяются непрерывные самоспекающиеся электроды, к-рые состоят из цилиндрич. металлч. кожу, наполненного электродной массой. По мере опускания электродов в работающую печь электродная масса спекается, а металлч. кожу оплавляется.

Процессы восстановления окислов углеродом протекают при высоких темп-рах в зоне горения дуг. Так, напр., получение ферросилиция можно схематически представить след. реакцией:



Железо образует с кремнием прочный силицид FeSi, поэтому введение в шихту определенного количества железной стружки значительно облегчает процесс восстановления кремнезема. Шихта для произ-ва ферросилиция обычно составляется из кварцитов, содержащих не менее 96% SiO₂, коксика и железной стружки. В случае произ-ва чистого кристаллич. кремния вместо кварцитов используется чистый кварц, а вместо коксика — древесный уголь или нефтяной кокс, содержание золы в к-рых меньше.

Совместное восстановление окислов кремния и кальция углеродом лежит в основе произ-ва одного из эффективных раскислителей — силикокальция. В этом случае в шихту, состоящую из кварцита, коксика и древесного угля, добавляют известь:



Восстановление окислов хрома, ванадия, титана и др. сильно карбидобразующих элементов углеродом неизбежно связано с повышенным содержанием в сплавах углерода. Низкоуглеродистые сорта этих ферросплавов получают в рафинировочных печах стапелавильного типа с полным проплавлением шихты или в специальных огнеупорных очагах вне печи, используя как восстановитель кремний и алюминий. Так, для сортов низкоуглеродистого феррохрома (0,06—0,1% C) применяют силикотермич. метод, где восстановителем является силикохром, т. е. сплав кремния и хрома: $\frac{2}{3}\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Si} = \frac{4}{3}\text{Cr} + \text{SiO}_2$.

В настоящее время Э. позволяет получать практически все ферросплавы, необходимые для произ-ва высококачественной легированной стали различного назначения. См. также ст. *Железа сплавы, Рафинированные металлы*.

Лит.: Самарин А. М., *Электрометаллургия*, М., 1943; Еднерал Ф. П., *Электрометаллургия стали и ферросплавов*, 3 изд., М., 1963; Лейкин В. Е., Сахарук П. А., *Электрометаллургия стали и ферросплавов*, 2 изд., М., 1960; Зуев Т. И., *Электрометаллургия*, М., 1961; Михайлов О. А., *Производство электростали с применением кислорода*, М., 1954; Каблуковский А. Ф., Розенцвейг Я. Д., *Перспективы развития электрометаллургии*, М., 1960.

М. С. Макунин.

ЭЛЕКТРОН — стабильная элементарная частица, самая легкая из частиц, обладающих массой покоя и электрич. зарядом. Обозначается символом e^- . Масса

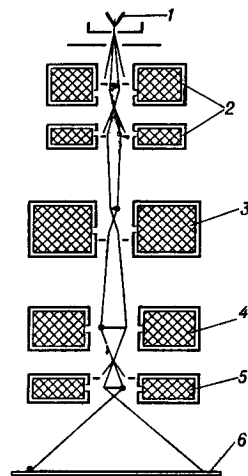
Э. равна $9,108 \cdot 10^{-28}$ г, а электрич. заряд отрицателен и равен по величине элементарному заряду ($4,803 \cdot 10^{-10}$ СГСЕ). Э. имеет спин, равный $\frac{1}{2}$, и магнитный момент, равный примерно 1,001 μ_0 , где μ_0 — магнетон Бора. Э. был открыт в 1897 Дж. Томсоном. Э. является одной из составных частей атомов вещества в известной нам части Вселенной. Движущиеся вокруг ядер атомов Э. образуют электронные оболочки, к-рые определяют электрич., оптич. и химич. свойства атомов и молекул. Поведение Э. обуславливает многие свойства жидкостей и твердых тел. Направленный поток Э. в металлах представляет собой электрич. ток. Пучки Э., управляемые при помощи электрич. и магнитных полей, используются в различных электронных приборах. Ускорители заряженных частиц позволяют получать пучки Э. с высокой энергией.

При прохождении Э. через вещество происходит в основном след. процессы: возбуждение и ионизация атомов вещества, испускание электромагнитного излучения, рассеяние Э. При наличии достаточной энергии Э. могут вызывать расщепление ядер атомов или рождение различных элементарных частиц. Существуют античастица Э. — *позитрон*, с противоположным по знаку электрич. зарядом, тождественная в остальном Э. Электрон и позитрон могут возникать в различных процессах типа превращения фотона (γ -кванта) в пару Э. и позитрон, бета-распада ядер, распада различных элементарных частиц.

Лит. см. при ст. *Элементарные частицы*. Е. М. Лейкин.

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ — метод исследования тонкой структуры вещества в интервале размеров 10^{-4} — 10^{-8} см, основанный на применении электронного микроскопа. Наибольшее значение имеет просвечивающий электронный микроскоп, схема к-рого подобна схеме светового микроскопа (см. рис.).

Для управления электронным пучком обычно служат электромагнитные линзы. Две конденсорные линзы позволяют получить хорошо регулируемый однородный пучок. При прохождении через объект электроны рассеиваются тем сильнее, чем больше толщина и плотность данного участка объекта. Электроны, рассеянные в пределах апертурного угла, формируют увеличенное изображение объекта на экране, фотопла-



Оптическая схема электронного микроскопа: 1 — источник электронов; 2 — двойной конденсор; 3 — объективная линза; 4 — промежуточная линза; 5 — проекционная линза; 6 — флуоресцирующий экран.

тинке или киноплёнке. Промежуточная линза дает возможность получать плавно регулируемые увеличения (до 250 000), а также дифракционную картину с участка объекта площадью $\sim 1 \text{ мк}^2$ (микродифракция).

Разрешающая способность электронного микроскопа обычно определяется как наименьшее расстояние между двумя частицами объекта и для лучших приборов составляет 4—5 А. Однако при исследовании объектов с периодич. структурой, когда не сказывается сферич. aberrация линз, достигнуто разрешение 1,4 А [расстояние между плоскостями (220) в монокристалле Au].

Ускоряющее напряжение большинства электронных микроскопов лежит в пределах 50—100 кВ. Вследствие сильного взаимодействия электронов с веществом необходимо в колонне микроскопа поддерживать высо-

кий вакуум и исследовать объекты толщиной порядка сотых долей микрона. Препараты в виде частиц, пленок или срезов помещают на объектную сеточку диаметром 2—3 мм, непосредственно или предварительно покрывают ее тонкой пленкой-подложкой. Если препарат содержит элементы с малым атомным номером, дающие слабый контраст на изображении, то его контрастируют: напыляют в вакууме под косым углом пары тяжелых металлов или обрабатывают р-рами соединений элементов с большим атомным номером. Для исследования массивных объектов применяют косвенный метод реплик: в электронный микроскоп помещают тонкие пленки, снятые с поверхности объектов и воспроизводящие их микрорельеф. Для прямого исследования таких объектов пригодны электронные микроскопы отражательные, растровые, эмиссионные, к-рые не получили широкого распространения прежде всего из-за невысокой разрешающей способности.

Современный просвечивающий электронный микроскоп снабжается рядом устройств, позволяющих проводить стереоскопич. и кристаллографич. исследования посредством наклона образца, а также нагревание и растяжение объекта во время наблюдения. Советский микроскоп УЭМВ-100Б снабжен газовой микрокамерой, в к-рой объект можно изучать в атмосфере газа при давлении вплоть до атмосферного.

Электронный микроскоп — единственный прибор, позволяющий непосредственно видеть и изучать мельчайшие частицы (агрегаты атомов и молекул), из к-рых состоит большинство твердых тел естественного и искусственного происхождения. Совокупность этих частиц (тонкая структура) в значительной степени определяет свойства тел. Для успешного применения Э. м. следует хорошо владеть разнообразной методикой препарирования и параллельно использовать другие методы исследования.

При исследовании высокодисперсных систем можно непосредственно определять размер, форму и характер агрегации частиц и устанавливать генетич. соотношения между частицами. Таким способом описаны многие коллоидные р-ры, аэрозоли и порошкообразные системы. Изучен механизм образования, старения и коагуляции ряда коллоидов (Au, SiO₂, V₂O₅ и др.). Доказана глобулярная структура многих гелей и алюмосиликатных катализаторов, состоящих из непористых шаровидных частиц размером порядка сотых долей микрона. Установлено дискретное распределение каталитич. добавок на поверхностях инертных носителей, резкое изменение структуры массивных контактов (Pt, Pd) при проведении на них каталитич. реакций. Получены ценные сведения о форме и размерах отдельных макромолекул в растворе и о характере их агрегации в твердом состоянии. Для макромолекул, плотно свернутых в глобулы, с помощью электронного микроскопа можно определять мол. вес $\geq 10^6$. Посредством параллельного применения электронного микроскопа и электронографии впервые обнаружена складчатая конформация молекул в полиэтилене и других кристаллич. полимерах. Э. м. успешно применяется для изучения морфологии блочных полимеров.

Для физики твердого тела фундаментальные значения имеют электронномикроскопич. данные (в совокупности с электронографическими) по исследованию кристаллич. решеток и их дефектов. Созданы кинофильмы, демонстрирующие движение и взаимодействие дислокаций в тонких пленках в результате влияния электронного пучка. Другие кинофильмы дают возможность видеть процесс роста тонких слоев: образование зародышей, их развитие и образование сплошной пленки при конденсации в вакууме паров многих веществ. В области металловедения электронный микроскоп стал незаменимым прибором для характеристики

структуры металлов и сплавов и ее изменений в результате различных обработок.

Получены важнейшие сведения относительно морфологии и структуры вирусов и бактерий, относительно организации вещества на молекулярном уровне. В каждом типе исследованных тканей и даже в вирусах открыт новый мир микроструктур, влияющих на протекание жизненных процессов.

Весьма перспективным является метод декорирования — выявление на объектах неоднородностей структуры атомного масштаба посредством отложения на них частиц тяжелых металлов или их соединений, различных в электронном микроскопе. Таким способом выявлены ступени атомной высоты на поверхности кристаллов, примесные центры в легированных кристаллах Si, центры светочувствительности в экспонированных зернах фотозумельских, активные места на поверхности коллоидных частиц и т. д.

Лит.: Электронная микроскопия, под ред. А. А. Лебедева, М., 1954; Техника электронной микроскопии, под ред. Д. Кая, пер. с англ., М., 1965; Лукьянович В. М., Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях, М., 1960; Томас Г., Электронная микроскопия металлов, пер. с англ., М., 1963; Киселев Н. А., Электронная микроскопия биологических макромолекул, М., 1965; Modern developments in electron microscopy. Ed. B. M. Siegel, N. Y.—L., 1964. В. М. Лукьянович.

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРИБОРЫ — см. Приборы контрольно-измерительные.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ — оптич. спектры поглощения и испускания, возникающие при переходах электронов между уровнями энергии атомов, ионов и молекул, находящихся в свободном состоянии, а также в конденсированных средах. Э. с. представляют собой совокупность линий или более или менее широких полос, часто имеющих тонкую структуру; наблюдаются в УФ и видимой, а также в ближней ИК-областях спектра. Структура спектров неодинакова у разных объектов и определяется их природой. Э. с. свободных атомов и ионов представляют собой совокупность линий (см. Атомные спектры), электронные спектры молекул (см. Молекулярные спектры) и электронные спектры комплексов и кристаллов — совокупность полос для различных объектов, сильно различающихся по интенсивности и по характеру своей структуры.

Для спектров люминесценции, представляющих неравновесные электронные спектры испускания, рациональная классификация была дана С. И. Вавиловым. 1) Спонтанная люминесценция возникает при переходах электронов с возбужденного уровня сначала на промежуточный энергетич. уровень (обычно безызлучательный переход), затем — на основной уровень. Этот вид люминесценции характерен для сложных молекул, находящихся в парах и в растворах, и для примесных центров в твердых телах. 2) Метастабильная (или вынужденная) люминесценция соответствует переходам электронов с обычного возбужденного уровня на долгоживущий метастабильный — возбужденный уровень, а с последнего — на основной уровень в результате сообщения дополнительной энергии. Метастабильная люминесценция часто наблюдается в органич. средах. 3) Рекомбинационная люминесценция возникает в результате освобождения энергии при воссоединении частиц, распавшихся при возбуждении. Она наблюдается в газах, а также в кристаллах, имеющих дефектные и примесные центры, в кристаллофосфорах и типичных полупроводниках. 4) Резонансная люминесценция наблюдается в основном в парах, состоящих из атомов или простых молекул, и имеет место при переходе электрона с того же возбужденного уровня, к-рый достигается при поглощении энергии возбуждающего света, на основной уровень.

Э.с. поглощения в конденсированных средах можно разделить на следующие основные типы. 1) Спектры с интенсивными широкими полосами с коэфф. поглощения в максимуме $\epsilon_{\text{макс.}} \geq 10^4$, обычно лежащими в УФ-области и называемыми полосами электронного переноса. Спектры электронного переноса наблюдаются у растворов и кристаллов и возникают при переносе электронов либо от центрального иона в комплексе к лигандам (от иона примеси к атомам, образующим решетку кристалла), либо в обратном направлении. 2) Спектры с менее интенсивными полосами с $\epsilon_{\text{макс.}} \approx 10-10^3$ возникают при переходах электронов внутри d и f оболочек ионов переходных и редкоземельных элементов и актинидов (см. *Периодическая система элементов Менделеева*), расщепившихся в поле лигандов или в поле кристаллич. решетки. 3) Спектры, состоящие из слабых полос с $\epsilon_{\text{макс.}} = 10^{-1}-10^{-2}$, возникающих при переходах электронов между уровнями атомов или ионов с различной мультиплетностью.

Особенности спектров поглощения и люминесценции атомов и ионов, находящихся в конденсированных средах, могут быть объяснены на основе представлений о молекулярном эффекте Штарка. Под влиянием электр. поля, создаваемого окружающими ион молекулами и ионами, его вырожденные уровни (см. *Квантовая механика*) расщепляются на ряд подуровней, причем характер расщепления целиком определяется симметрией расположения молекул, их природой и характером взаимодействия с центральным ионом. Таким образом, при исследовании электронных спектров можно получить сведения о состоянии иона и его ближайшего окружения и о характере взаимодействия между ними, о строении поглощающего или излучающего центра, не выделяя их из той среды, в к-рой они находятся. Последнее особенно важно при изучении комплексов, извлечение к-рых из растворов часто ведет к изменению их строения.

Интерпретация Э. с. поглощения и люминесценции ионов, находящихся в конденсированных средах, основывается на представлениях *квантовой химии*. В 1929 Г. Бете создал теорию кристаллич. поля, в к-рой рассматривается расщепление уровней энергии центрального иона под действием электр. поля окружающих его ионов кристаллич. решетки или лигандов. При этом считалось, что орбиты электронов центрального иона не смешиваются и не перекрываются с орбитами электронов соседних ионов, т. е. теория кристаллич. поля предполагает, что комплекс удерживается только ионными силами, все типы связей заменены электростатич. силами притяжения и отталкивания точечных зарядов или диполей. В начале 30-х гг. Ф. Хундом, Р. Малликоном, Э. Хьюкелем был развит метод молекулярных орбит, согласно к-рому волновые функции комплекса представляют в виде комбинаций волновых функций центрального иона и лигандов. Метод молекулярных орбит в принципе позволяет рассматривать электронное строение любых комплексов и молекул, но его применение очень сильно осложнено математич. трудностями, особенно это относится к расчетам неорганич. комплексов. Наиболее плодотворно рассмотрение комплексных соединений и ионов в кристаллах с точки зрения теории поля лигандов, к-рая объединяет идеи теории кристаллич. поля и идеи метода молекулярных орбит. Ван Флеку удалось показать, что теория поля лигандов подтверждает справедливость рассмотрения многих свойств неорганич. комплексов и кристаллов, в особенности спектров поглощения и люминесценции и магнитных свойств с точки зрения теории кристаллич. поля.

Квантово-механич. рассмотрение комплекса, в к-ром ион находится в молекулярном кристаллич. поле, производится след. образом. Оператор, описывающий

движение электронов центрального иона и называемый гамильтонианом, состоит из двух членов:

$$H = H_{\text{св.}} + V_{\text{кр.}}$$

где $H_{\text{св.}}$ — гамильтониан свободного иона, а $V_{\text{кр.}}$ — потенциал электр. кристаллич. поля, создаваемого окружением иона. Расчет производят методом теории возмущений. Считается, что для свободного иона известны собственные функции гамильтониана $H_{\text{св.}}$, описывающие распределение электронной плотности вокруг ядра, и собственные значения, дающие уровни энергии иона. Потенциал $V_{\text{кр.}}$ рассматривается как возмущение. Результаты расчета зависят от величины потенциала $V_{\text{кр.}}$ и его симметрии. При рассмотрении комплексов, образованных ионами переходных и редкоземельных элементов, и примесей таких ионов в кристаллах оказывается, что вырождение первоначальных уровней свободного иона снимается частично или полностью, — это определяется симметрией окружения, а величина расщепления зависит от величины потенциала кристаллич. поля.

Схема расчета, напр., для ионов группы железа, имеющих недостроенную 3d-оболочку, следующая. Для наиболее часто встречающегося случая октаэдрич. симметрии возмущающего поля потенциал кристаллич. поля можно представить в виде:

$$V_{\text{кр.}} = Y_4^0 + \sqrt{\frac{10}{7}} (Y_4^3 - Y_4^{-3})$$

где Y_m^n — сферич. гармоники с центром в начале координат. Влияние поля $V_{\text{кр.}}$ на электронные орбиты центрального иона м. б. рассмотрено на примере иона с одним 3d-электроном, имеющим пятикратно вырожденное основное состояние D. Для этого подходят такие линейные комбинации d-орбит, к-рые преобразуются в соответствии со свойствами симметрии группы октаэдра, что проще всего можно сделать, пользуясь теорией групп. В поле октаэдра пятикратно вырожденный уровень расщепляется на два: двукратно вырожденный e_g и трехкратно вырожденный t_{2g} (рис. 1). Соответствующие им волновые функции обозначаются: для e_g — $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} для t_{2g} — d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} , распределение электронной плотности показано на рис. 2. Полученные одноэлектронные уровни

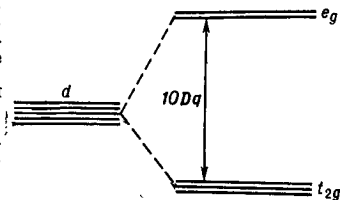


Рис. 1. Расщепление d-орбит в октаэдрическом поле.

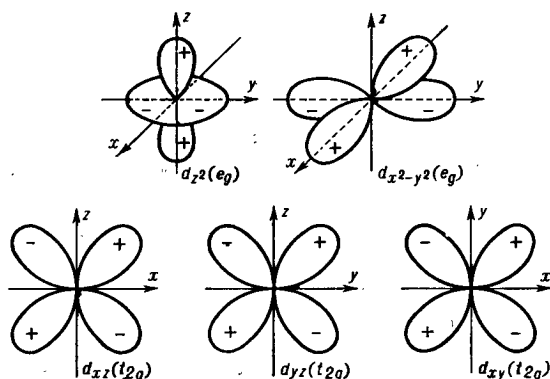


Рис. 2. Электронные плотности e_g и t_{2g} -электронов.

энергии играют для иона, находящегося в октаэдрич. поле, такую же роль, как и обычные одноэлектронные уровни для свободного иона (см. *Атомные спектры*). Поэтому при рассмотрении многоэлектронных ионов исследуются возможные электронные конфигурации, возникающие при заполнении орбит e_g и t_{2g} . Полную схему уровней энергии получают обычным путем, решая вековое уравнение для потенциала возмущения $V_{\text{кр.}}$. Получаемые результаты различны для слабых и сильных полей. В случае слабых полей спин-орбитальное взаимодействие не нарушено, и квантовые числа L и S сохраняют свой обычный смысл. В случае сильных полей расщепление

основного уровня настолько велико, что взаимодействие электронов нарушено, и место квантовых чисел L и S занимают величины, указывающие заселенность орбит e_g и t_{2g} . На рис. 3 приведена типичная диаграмма уровней энергии, на к-рой видна зависимость величины расщепления уровней иона Co^{2+} от величины кристаллич. поля. В табл. приведены числа подуровней, возникающих в полях разной симметрии для ионов группы Fe.

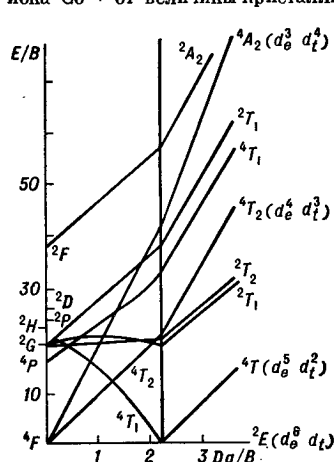


Рис. 3. Диаграмма уровней энергии для конфигурации d^7 (ион Co^{2+}).

иона, а также разного рода взаимодействия (спин-орбитальные, электронно-колебательные взаимодействия и т. наз. эффект Яна-Теллера).

Одним из серьезных экспериментальных доказательств справедливости теории кристаллич. поля является обнаружение спектрохимич. рядов, т. е. рядов лигандов, обладающих следующим свойством. При последовательном замещении лигандов друг другом вдоль такого ряда происходит постепенное смещение полос в спектре центрального иона без заметного изменения их интенсивности. Теоретич. объяснение этого явления состоит в том, что вдоль спектрохимич. ряда происходит увеличение силы кристаллич. поля, создаваемого лигандами. Типичным спектрохимич. рядом является следующий:



Порядок членов может несколько варьировать у разных ионов, что связано с особенностями строения их электронной оболочки, но в основном он сохраняется для очень больших групп ионов.

Теория кристаллич. поля неспособна правильно описать электронные спектры комплексов с ковалентными связями, поскольку в них электроны находятся на молекулярных орбитах, охватывающих весь комплекс. Эта теория является частным случаем более общей теории поля лигандов при степени ковалентности, равной нулю.

В более общей теории поля лигандов для построения орбит комплекса часто используют приближение ЛКАО (линейная комбинация атомных орбит), в к-ром волновая функция имеет вид:

$$\Psi = \Psi_c + \sum_i a_i \Psi_i$$

где Ψ_c — волновая функция центрального атома, а $\sum_i a_i \Psi_i$ — линейная комбинация волновых функций лигандов. Волновые функции и центрального атома и лигандов преобразуются, как одно и то же неприводимое представление группы симметрии комплекса. На рис. 4 показана схема уровней октаэдрич. комплекса, образовавшегося из уровней центрального иона и уровней лигандов. В принципе, зная длину волны, соответ-

ствующую электронному переходу, и его интенсивность в электронном спектре, можно оценить степень ковалентности молекулярной орбиты.

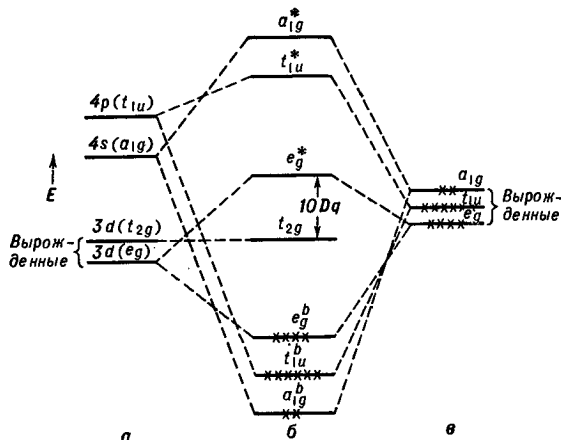


Рис. 4. Схема уровней в октаэдрическом комплексе; а — уровни энергии свободного иона, б — уровни лигандов, в — уровни энергии объединенных орбит металла и лигандов.

Число подуровней, возникающих из основного уровня свободного иона в полях разной симметрии

Конфигурация свободного иона	Основное состояние свободного иона	Симметрия кристаллического поля			
		кубическая	тетрагональная	тригональная	ромбическая
d^1	d^9	2	4	3	5
d^2	d^8	3	5	5	7
d^3	d^7	3	5	5	7
d^4	d^6	2	4	3	5
d^5	d^5	1	1	1	1

Лит.: Балъхаузен К., Введение в теорию поля лигандов, пер. с англ., М., 1964; Ельашев М. А., Спектры редких земель, М., 1953; Версукер И. Б., Аблоу А. В., Химическая связь в комплексных соединениях, Кишинев, 1962; Левшин В. Л., Фотолуминесценция жидких и твердых веществ, М.—Л., 1951; Прингсгейм П., Флуоресценция и фосфоресценция, пер. с англ., М., 1951.

И. И. Антипова-Каратаева.

ЭЛЕКТРОННЫЙ ЗАХВАТ — один из видов радиоактивного бета-превращения, при к-ром электрон из окружающей ядро атомной оболочки захватывается атомным ядром. Обычно происходит захват электрона с ближайшей к ядру K -оболочки (т. н. K -захват). Захват с L -оболочки менее вероятен, чем K -захват. При Э. з. в ядре происходит превращение одного из протонов в нейтрон, причем заряд (атомный номер) ядра уменьшается на единицу, а массовое число не меняется, т. е. образуется изобар исходного ядра, напр. $^7_4\text{Be} \xrightarrow{K} ^7_3\text{Li}$. Энергия, выделяющаяся при Э. з., распределяется между ядром-продуктом и нейтрино, причем, в отличие от остальных типов бета-распада, нейтрино при Э. з. испускается с одной и той же энергией, т. е. монохроматическое. Э. з. наиболее часто встречается у тяжелых элементов, т. к. с увеличением атомного номера увеличиваются размеры ядра и уменьшается радиус орбиты K -электронов, благодаря чему увеличивается вероятность захвата электрона ядром. Периоды полураспада при Э. з. лежат в широких пределах от секунд до сотен млн. лет. Так как в Э. з. участвует электронная оболочка, то его вероятность в небольшой степени зависит от того, в состав какой молекулы входит испытывающее превращение ядро.

Явление, аналогичное Э. з., происходит в мезоатомах, т. е. атомах, где один из электронов в оболочке атома оказывается замещенным отрицательно заряженным мезоном. Обычно мезон сперва захватывается на внешнюю орбиту атома, а затем переходит на низшую K -оболочку, размеры которой меньше размеров электронной K -оболочки в отношении масс мезона и электрона, после чего мезон может захватиться ядром. На опыте наблюдались мезоатомы, образованные отрицательными μ - и π -мезонами.

Лит. см. при ст. Радиоактивность. Е. М. Лейкин.

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС (ЭПР) — метод, основанный на явлении резонансного поглощения электромагнитных волн парамагнитными веществами в постоянном магнитном поле. ЭПР открыт в 1944 советским физиком Е. К. Завойским.

Физика явления. Основное условие применения метода ЭПР — наличие в исследуемой системе неспаренных электронов с соответствующими магнитными моментами (свободные радикалы, ионы-радикалы, парамагнитные ионы). Появление магнитных свойств обязано вращательному движению электронов. Движущийся электрич. заряд создает магнитное поле. Поэтому любая частица, имеющая неспаренный электрон — будь то атом, ион, свободный радикал, — подобна маленькому магнетику. Движение электрона в атоме по орбите приводит к появлению орбитального магнитного момента. Вращение электрона вокруг собственной оси — спин, создает спиновый магнитный момент. В отсутствии внешнего магнитного поля все магнитные моменты частиц имеют хаотич. направление и одинаковую энергию E_0 . Поэтому в сложной системе магнитных моментов суммарный магнитный момент равен 0, и магнитные микроскопич. свойства вещества не проявляются. В постоянном магнитном поле пространственная ориентация магнитных моментов не может быть произвольной. Они ориентированы таким образом, чтобы их проекция на направление приложенного поля принимали лишь некие определенные значения.

Для электрона (спин $S=1/2$) возможны, согласно правилам квантования, только две ориентации магнитного момента относительно направления магнитного поля (по направлению и против поля). Каждой такой ориентации соответствует свое значение энергии взаимодействия магнитного момента с магнитным полем. По этой причине первоначальный уровень энергии E_0 расщепится на два подуровня (см. *Зеемана явление*). Расстояние между этими подуровнями оказывается равным $\Delta E = g\beta H$. Здесь H — напряженность магнитного поля; g — коэф., зависящий от строения парамагнитной частицы и определяемый на опыте (его принято наз. фактором спектроскопич. расщепления, или просто g -фактором); β — единица атомного магнетизма — магнетон Бора, равный $0,9273 \cdot 10^{-20}$ эрг/гаусс.

Электроны распределяются по подуровням в соответствии с законом Больцмана, согласно которому отношение числа частиц на верхнем уровне n_1 к их числу на нижнем уровне n_2 равно:

$$n_1/n_2 = \exp(-\Delta E/kT)$$

где k — постоянная Больцмана; T — абсолютная темп-ра. Если теперь на образец подействовать переменным магнитным полем частоты ν , направленным перпендикулярно к постоянному магнитному полю, то при условии

$$h\nu = g\beta H$$

электроны с нижнего уровня, поглощая энергию переменного поля, будут переходить на верхний. Одновременно с такой же вероятностью будут индуцироваться электронные переходы с верхнего на нижний уровень с испусканием энергии. Но т. к. n_2 больше,

чем n_1 , примерно на 0,2%, переходы с нижнего уровня на верхний будут преобладать над обратными переходами, и в сумме будет иметь место резонансное поглощение энергии переменного поля. Чтобы резонансное поглощение наблюдалось непрерывно, необходимо поддерживать больцмановское распределение электронов. Этому способствуют релаксационные процессы. Избыточная энергия электронов может быть переведена в тепловые колебания окружающих частиц. Это окружение, по аналогии с кристаллами, носит название «решетки». Понятие «решетка» применяется в магнитном резонансе и к жидкостям и к аморфным твердым телам, несмотря на отсутствие у них упорядоченной структуры. Передача избыточной энергии колебаниям решетки носит название спин-решеточной релаксации. Кроме того, избыток энергии может быть перераспределен между самими электронами. Этот процесс наз. спин-спиновой релаксацией. Для характеристики этих процессов пользуются понятием «время релаксации», под к-рым в общем случае понимается характеристич. время, за к-рое система, выведенная из первоначального состояния, возвращается в него. Время спин-решеточной релаксации принято обозначать T_1 , а время спин-спиновой релаксации — T_2 . При относительно больших временах релаксации тепловое равновесие не успевает устанавливаться даже при сравнительно низких уровнях мощности переменного магнитного поля. Это приводит к тому, что заселенность уровней выравнивается и поглощаемая образцом в момент резонанса мощность уменьшается. Этот эффект наз. насыщением.

Основные параметры спектров ЭПР. На практике спектр ЭПР получают обычно в виде зависимости поглощаемой образцом мощности переменного магнитного поля от напряженности постоянного поля при фиксированной частоте. Спектр ЭПР характеризуется следующими основными параметрами: интенсивностью, g -фактором или резонансным значением напряженности магнитного поля H_0 , шириной и формой линии, тонкой и сверхтонкой структурой.

Интенсивность спектра. Под интенсивностью спектра ЭПР понимают площадь под кри-

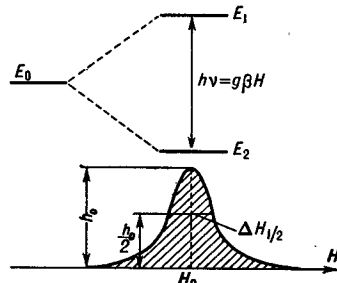


Рис. 1. В верхней части рисунка изображены энергетич. уровни электрона: E_0 — уровень в отсутствии магнитного поля; E_1 и E_2 — уровни, к-рые появляются в магнитном поле. В нижней части показан простейший сигнал ЭПР: H_0 — резонансное значение магнитного поля; h_0 — максимальная амплитуда сигнала; $\Delta H_{1/2}$ — полуширина линии ЭПР; заштрихованная площадь — интенсивность сигнала.

вой резонансного поглощения (на рис. 1 она заштрихована). Интенсивность пропорциональна числу парамагнитных частиц, поэтому, сравнивая интенсивность спектра изучаемого объекта с интенсивностью спектра от образца с известным содержанием парамагнитных частиц, методом ЭПР можно определять концентрацию парамагнитных частиц в исследуемом веществе.

g -Фактор. Эта величина свидетельствует о характере магнетизма частицы — является ли он чисто спиновым или имеется примесь орбитального магнетизма. Для свободного электрона, т. е. когда имеется только спиновый магнетизм, g -фактор равен: $g_{эл.} = 2,0023$. В тех случаях, когда магнетизм зависит и от орбитального движения электрона, эффективное значение g может быть как меньше, так и боль-

ше $g_{эл}$. Как следует из основного условия ЭПР $h\nu = g\beta H$, резонансное значение магнитного поля целиком определяется g -фактором. В свободном атоме, в к-ром движение электронов создает как орбитальный, так

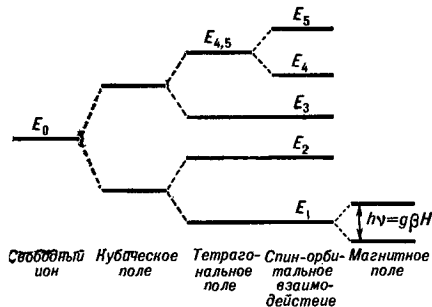


Рис. 2. Расщепление энергетич. уровня иона Cu^{2+} в кристаллич. полях различной симметрии и в магнитном поле.

и спиновой магнитные моменты, величина g -фактора определяется формулой Ланде:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

где L , S и J — соответственно квантовые числа орбитального, спинowego и полного угловых моментов атома. При $L=0$ (чисто спиновый магнетизм) $g=2$ (точнее, с учетом релятивистской поправки 2,0023). В парамагнитных ионах с сильной спин-орбитальной связью g значительно отличается от 2, причем это отличие определяется расстоянием до ближайшего орбитального уровня. Для примера на рис. 2 приведена схема энергетич. уровней Cu^{2+} . Для основного состояния $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$ $L=2$ и $S=1/2$, поэтому полное вырождение энергетич. уровня свободного иона равно

$$(2L+1)(2S+1) = 10$$

Электрич. поля кристаллич. решетки и спин-орбитальное взаимодействие полностью снимают орбитальное вырождение. Поскольку расстояние между орбитальными уровнями очень велико ($\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$), то практически можно считать, что все ионы будут находиться на нижнем уровне E_1 . Внешнее магнитное поле снимает оставшееся вырождение по спину и создает расщепление, к-рое обуславливает резонансное поглощение. Хотя орбитальные уровни ионов в кристаллич. поле отстоят далеко друг от друга, тем не менее они вызывают возмущение волновой функции неспаренного электрона, находящегося на нижнем орбитальном уровне. Оказывается, что $g \approx 2(1 - \lambda/\Delta)$, где λ — константа спин-орбитальной связи, а Δ — расстояние до ближайшего верхнего орбитального уровня (для $\text{Cu}^{2+} \Delta = E_2 - E_1$).

В органич. свободных радикалах, как правило, расстояние до ближайшего орбитального уровня велико, а $|\lambda|$ мало, причем $\lambda < 0$. Поэтому отклонения g -фактора от значения для свободного электрона не превышают нескольких единиц в третьем знаке. В качестве примера в таблице приведены значения λ -заместителей и экспериментальные значения g -факторов нек-рых замещенных n -бензосемихинонов.

Радикал	Заместитель	$\lambda, \text{см}^{-1}$	$-g$
Незамещенный n -бензосемихинон	O	152	2,00468
Тетрахлор- n -бензосемихинон	Cl	587	2,00568
Тетрабром-»	Br	2460	2,00875
Тетравод-»	J	5060	2,01217

g — Фактор, вообще говоря, является анизотропным, и для случая, напр., осевой симметрии принято различать $g_{\perp}$ и $g_{\parallel}$, где индексы $\perp$ и $\parallel$ означают перпендикулярную и параллельную ориентации электрич. оси относительно направления магнитного поля. Для произвольной ориентации θ оси кристалла в магнитном поле наблюдаемый g -фактор определяется выражением:

$$g = (g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{1/2}$$

Ширина и форма линии ЭПР. Полушириной линии $\Delta H_{1/2}$ (или в частотных единицах $\Delta \nu_{1/2}$) наз. расстояние между точками контура линии, расположенными на половине максимальной амплитуды сигнала (рис. 1) (иногда ее наз. шириной линии и обозначают ΔH). Естественная ширина линии, согласно принципу неопределенности, обратно пропорциональна времени жизни частицы в возбужденном состоянии τ :

$$\Delta \nu_{1/2} \sim 1/\tau$$

Время τ является критерием возможности наблюдения ЭПР. Если τ слишком мало, линия сильно расширяется и не может наблюдаться экспериментально. Слишком большое τ приводит к явлению насыщения. Время τ , а следовательно, и $\Delta \nu_{1/2}$ определяются временами релаксации T_1 и T_2 :

$$\Delta \nu_{1/2} \approx 1/\tau = 1/T_1 + 1/T_2$$

Если энергия, поглощенная спином, сравнительно быстро передается колебаниям решетки (преобладает спин-решеточное взаимодействие), то ширина линии определяется величиной T_1 . Возможны два пути передачи энергии парамагнитной частицы колебаниям решетки: 1) резонансный — передача кванта возбуждения спина тем колебаниям решетки, частота к-рых совпадает с частотой кванта $h\nu = g\beta H$; при этом T_1 оказывается обратно пропорциональным абсолютной темп-ре; 2) комбинационный, двухфононный — имеет место в том случае, когда энергия кванта $g\beta H$ численно совпадает с разностью энергий колебаний решетки, имеющих значительно большие частоты. В этом случае T_1 обратно пропорционально абсолютной темп-ре в седьмой степени. В парамагнитных ионах T_1 имеет значения порядка $10^{-7} - 10^{-9} \text{ сек}$. В свободных органич. радикалах T_1 может достигать величины порядка секунды. Вследствие этого в органич. свободных радикалах T_1 обычно не определяет ширины линии, а главный вклад в ширину линии вносят спин-спиновые взаимодействия. Каждый спин является магнитным диполем с моментом μ_0 , поэтому он создает в местах нахождения других спинов локальные поля $H_{\text{лок.}} \approx \mu_0/r^3$. В результате эффективное резонансное значение магнитного поля для разных спинов меняется, а линии ЭПР уширяются до $\Delta \nu = g\beta H_{\text{лок.}}/h$.

Следует различать два предельных случая спин-спинового взаимодействия: 1) Парамагнитные частицы находятся на больших расстояниях друг от друга и взаимодействуют только при столкновениях, длительность к-рых мала по сравнению с периодами между столкновениями (этот случай реализуется в жидкой и газовой фазах при низких концентрациях парамагнитных частиц). В этом случае форма линии (под формой линии подразумевается математич. зависимость интенсивности поглощения от напряженности магнитного поля) описывается Лоренцевой кривой:

$$h(H) = h_0 / \{1 + [(H - H_0)/\Delta H]^2\}$$

2) Парамагнитные частицы находятся в различных локальных магнитных полях, к-рые меняются медленно по сравнению с шириной линии (твердая фаза, высокая концентрация парамагнитных частиц). Форма линии в этом случае при отсутствии обменного взаимо-

действия будет Гауссовой:

$$h(H) = h_0 \exp \left[-\frac{(H-H_0)^2}{\Delta H_G^2} \right]$$

В этих выражениях h_0 — амплитуда сигнала в максимуме поглощения при напряженности магнитного поля $H=H_0$.

Характеристич. параметры линий ΔH_L и ΔH_G следующим образом связаны с измеряемой на опыте полушириной линии:

$$\Delta H_L = 0,5 \Delta H_{1/2}$$

$$\Delta H_G = (1/2) \ln 2 \Delta H_{1/2}$$

Реальные линии редко описываются точно ур-ниями Лоренца или Гаусса, а являются обычно промежуточными. Такой эффект часто обязан обменному взаимодействию. При сильном обмене линия сужается, и ее форма в центре описывается ур-нием Лоренца, а на краях остается Гауссовой. Анализируя ширину и форму линии, можно сделать заключение о взаимодействии частиц внутри вещества, о характере и скоростях молекулярных движений в жидкостях и твердых телах.

Тонкая структура. До сих пор мы полагали, что явление ЭПР приводит к одной линии поглощения, положение к-рой определяется g -фактором парамагнитной частицы. Рассмотрим случай, когда спин частицы $S > 1/2$, для конкретности возьмем $S=3/2$ со спином $S=3/2$; тогда вместо двух подуровней в магнитном поле возникает $[(2S+1)=4]$ четыре подуровня. Для свободного иона расстояния между уровнями соседними подуровнями одинаково (рис. 3,а), и поэтому при поглощении кванта $h\nu = g\beta H$ должен

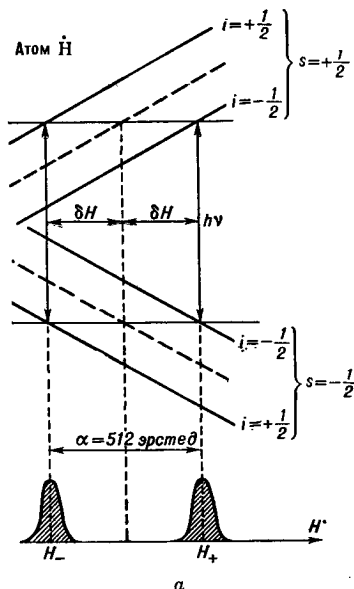
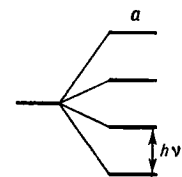


Рис. 3. Расщепление уровня энергии иона со спином $S=3/2$ в магнитном поле: а — свободный ион, все интервалы между подуровнями одинаковы; б — под действием электрич. поля кристалла интервалы между магнитными подуровнями перестают быть одинаковыми, величины квантов $h\nu_1$, $h\nu_2$, $h\nu_3$ различны.

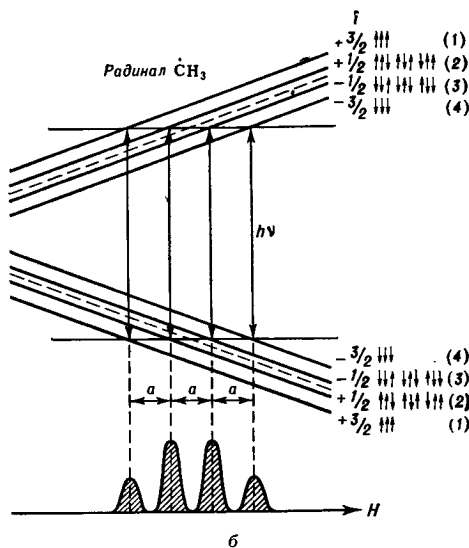


ду подуровнями одинаковы; б — под действием электрич. поля кристалла интервалы между магнитными подуровнями перестают быть одинаковыми, величины квантов $h\nu_1$, $h\nu_2$, $h\nu_3$ различны.

наблюдаться один резонансный пик. На практике дело обстоит гораздо сложнее, т. к. следует учитывать влияние на парамагнитный ион соседних с ним частиц. В ионных кристаллах это влияние заключается, в первую очередь, в том, что под действием неоднородного внутрикристаллич. электрич. поля интервалы между магнитными подуровнями оказываются неодинаковыми и вместо картины расщепления энергетич. уровня в магнитном поле, изображенном на рис. 3,а, будем иметь другую картину (рис. 3,б). Резонансный пик теперь будет наблюдаться при поглощении трех различных квантов — $h\nu_1$, $h\nu_2$, $h\nu_3$. По этой причине в хромовых квасцах, напр., вместо одного пика ЭПР появляются три. Такое расщепление линии на несколько компонент под влиянием внутрикристаллич. полей и наз. тонкой структурой.

Сверхтонкая структура. Пожалуй, самую ценную информацию для химика дает сверх-

тонкая структура (СТС) спектров ЭПР. Появление СТС обусловлено взаимодействием магнитного момента неспаренного электрона с ядерным магнитным моментом. Рассмотрим простейший случай возникновения СТС в атоме водорода. Т. к. спин протона $I=1/2$, возможны лишь две ориентации с проекциями на направление поля $i = \pm 1/2$. Магнитный момент протона будет создавать небольшое дополнительное поле δH в месте расположения электрона. Это поле в соответствии с параллельной или анти-



параллельной ориентацией спина протона будет либо прибавляться к внешнему полю, либо вычитаться из него. Как следует из приведенной на рис. 4,а диаграммы, теперь вместо одного пика резонансного поглощения появляются две линии СТС одинаковой интенсивности при напряженностях магнитного поля:

$$H_- = h\nu/g\beta - \delta H \text{ и } H_+ = h\nu/g\beta + \delta H$$

В общем случае при взаимодействии с одним ядром, обладающим спином I , появляется $2I+1$ линий СТС одинаковой интенсивности. Если неспаренный электрон взаимодействует не с одним, а с n эквивалентными ядрами, то возникает $(2nI+1)$ компонент различной интенсивности. Для иллюстрации рассмотрим СТС в метильном радикале CH_3 . В этом случае должно возникнуть четыре линии СТС, соответствующие четырем возможным проекциям спинов трех протонов на магнитное поле. Как видно из схемы рисунка 4,б, состояния (1) и (4) реализуются лишь одной комбинацией трех протонных спинов, а состояния (2) и (3) — тремя. В соответствии с этим относительное соотношение интенсивностей линий СТС в спектре ЭПР метильного радикала будет 1:3:3:1 (рис. 4,б). В общем случае n эквивалентных протонов распределение интенсивностей отдельных компонент СТС совпадает со значением коэфф. в разложении бинома Ньютона:

$$1:n:\frac{n(n-1)}{2}:\dots:\frac{n!}{k!(n-k)!}:\dots:n:1$$

где k принимает значения от 1 до $n-1$.

Рассмотрим теперь природу сверхтонкого взаимодействия. Различают два типа сверхтонкого взаимодействия: анизотропное, обусловленное диполь-диполь-

полным взаимодействием магнитных моментов электрона и ядра, и изотропное, или контактное, сверхтонкое взаимодействие, обусловленное наличием не равной нулю плотности неспаренного электрона $|\psi_i|^2$ в точке ядра. Анизотропное взаимодействие зависит от угла между направлением внешнего магнитного поля и линией, соединяющей электрон и ядро. Поэтому в поликристаллич. образцах это взаимодействие приводит к смазыванию СТС. В жидкостях, наоборот, оно практически усредняется до 0, и в большинстве случаев СТС определяется исключительно контактным взаимодействием. Сила этого взаимодействия определяет основную характеристику СТС — константу сверхтонкого расщепления a_i :

$$a_i \approx \frac{8\pi}{3} \frac{|\mu_i|}{I} |\psi_i|^2$$

где μ_i — ядерный магнитный момент.

$|\psi_i|^2$ не обращается в 0 лишь в тех случаях, когда неспаренный электрон находится на атомной s -орбите или молекулярной σ -орбите. Напр., для чистого s -электрона в атоме водорода $a = 512$ эрстед (рис. 4, а). Изотропная СТС наблюдается даже в тех случаях, когда неспаренный электрон локализован на p -орбите (анион — радикалы ароматич. углеводородов). Появление такой СТС объясняется в рамках конфигурационного взаимодействия. Учет такого взаимодействия означает включение в волновую функцию системы не только основного состояния, но и возбужденных состояний, описываемых гибридной волновой функцией, включающей примесную s -компоненту. Взаимодействие ядер с s -орбитами столь велико, что достаточно малой примеси возбужденного s -состояния, чтобы за счет конфигурационного взаимодействия возникло сверхтонкое расщепление. Для ароматич. свободных радикалов существует очень важная эмпирич. зависимость константы протонного сверхтонкого расщепления a_i от плотности неспаренного электрона ρ_i на соседнем углеродном атоме:

$$a_i = Q\rho_i$$

Q — коэфф., практически постоянный для большинства ароматич. радикалов и равный ~ 28 эрстед. Изотропная СТС в спектрах ЭПР ароматич. радикалов возникает не только на протонах кольца, но и на протонах алифатич. заместителей. Такой эффект объясняется сверхсопряжением, k -рое зависит от пространственного перекрытия волновых функций атомов водорода с p -орбитой неспаренного электрона. СТС в спектрах ЭПР алифатич. радикалов также объясняется с помощью этих двух механизмов. Так, напр., в этильном радикале $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ СТС от протонов CH_2 -группы возникает за счет конфигурационного взаимодействия, а от протонов CH_3 -группы — по механизму сверхсопряжения.

Изучение СТС в парамагнитных ионах дает возможность (по числу компонент) определять спин ядра. Кроме того, по величине сверхтонкого расщепления можно судить о величине магнитного момента ядра. Особенно ценную информацию для химии дает изучение СТС в свободных радикалах. Во-первых, по СТС спектров ЭПР можно определить область делокализации неспаренного электрона в свободном радикале. Во-вторых, с помощью соотношения (14) можно из эксперимента определять плотность неспаренного электрона на соответствующих атомах, что позволяет непосредственно судить о реакционной способности различных мест в радикалах. Т. о., СТС ЭПР является эффективным способом изучения электронной структуры свободных радикалов.

Техника измерения. Приборы, на к-рых изучаются спектры ЭПР, носят название радиоспектрометров. В радиоспектрометрах частота электромагнитного поля, к-рое поглощается образцом, обыч-

но поддерживается постоянной, а условие резонанса достигается путем изменения в широких пределах напряженности внешнего магнитного поля H . Большинство современных приборов работает на частоте $\nu = 9000$ мегц ($\lambda = 3$ см), что соответствует магнитным полям 3000 эрстед. На рис. 5 приведена простейшая

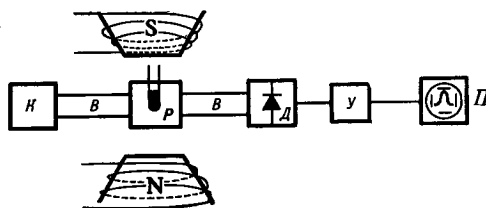


Рис. 5. Блок-схема простейшего радиоспектрометра: К — генератор колебаний СВЧ; В — волновод; Р — объемный резонатор; Д — детектор СВЧ; У — усилитель; SN — электромагнит; П — регистрирующий прибор.

блок-схема радиоспектрометра. Мощность от генератора колебаний (К) сверхвысокой частоты (СВЧ) по волноводу (В) поступает в объемный резонатор (Р), в к-рый помещен исследуемый образец. Объемный резонатор настроен на частоту генератора и располагается между полюсами электромагнита (SN), магнитное поле к-рого меняется с определенной частотой. Модулированная резонансным поглощением СВЧ, мощность по волноводу (В) поступает на СВЧ-детектор (Д). После детектирования сигнал усиливается усилителем (У) и подается на регистрирующее устройство. Регистрация сигнала ЭПР производится либо на экране электронно-лучевого осциллографа, либо на диаграммной ленте самописца. Современные приборы позволяют обнаружить ЭПР от 10^{11} – 10^{12} парамагнитных частиц в образце.

Применение. В принципе метод ЭПР позволяет определять строение парамагнитных центров, их взаимодействие друг с другом и другими окружающими молекулами; методом ЭПР можно измерять концентрацию парамагнитных частиц; ЭПР можно применять для изучения вещества в любом агрегатном состоянии. Эти качества делают ЭПР уникальным методом исследования кинетики и механизма химич. реакций, протекающих с участием парамагнитных частиц. В рамках этой статьи трудно перечислить все области химии, где наиболее плодотворно применяется метод ЭПР. Вот нек-рые из них: радиационная химия, фотохимия, гетерогенный катализ, исследование триплетных состояний (как основных, так и фотовозбужденных), изучение процессов горения, исследование закономерностей реакций свободных радикалов в жидкой и твердой фазах, изучение одноэлектронных окислительно-восстановительных процессов, включая электрохимич. восстановление и окисление, изучение конформационных переходов в сложных алициклич. свободных радикалах, исследование характера внутрикристаллич. полей в ионных кристаллах.

Лит.: Альтшулер С. А., Козырев Б. М., Электронный парамагнитный резонанс, М., 1961; Инграм Д., Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, пер. с англ., М., 1961; Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семенов А. Г., Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Новосибирск, 1962; Бучаченко А. Л., Стабильные радикалы, М., 1963. Н. Н. Бубнов.

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЯ — экспериментальный метод исследования строения вещества, основанный на дифракции электронов. К характерным особенностям Э. относятся: 1) Исследования препаратов толщиной 10^{-6} – 10^{-7} см. При съемках на отражение глубина проникновения электронов в вещество 30–50 Å. При исследовании строения молекул объектом является струя пара при низком давлении (неск. десятков мм.

рт.ст.). 2) Определение положения легких атомов (значительно проще, чем в нейтронографии) в присутствии более тяжелых (H в присутствии B, C, N и т. д.; N в присутствии Fe, C, W). 3) Возможность исследования весьма мелкодисперсных объектов, обусловленная малостью длины волны электронного излучения. 4) Большая (на несколько порядков величины) световая, обусловленная возможностью применения электронооптич. методов для формирования острого первичного пучка высокой интенсивности. Перечисленные особенности Э. вызваны специфич. характером взаимодействия электронного излучения с веществом.

Прибор для получения и регистрации дифракционных картин, возникающих при рассеянии ускоренных электронов веществом, называется электронографом, а сфотографированное изображение дифракционной картины — электронограммой.

При взаимодействии ускоренных электронов с веществом образуются дифракционные картины различного типа в зависимости от химич. состава, степени упорядоченности в расположении атомов или молекул и условий эксперимента. На форму дифракционных максимумов и в отдельных случаях влияет эффект преломления электронов на кристаллич. границах. Существуют следующие важнейшие типы дифракционных картин и соответствующих им электронограмм: 1) Электронограммы от аморфных тел, газов и жидкостей (рис. 1) (от CCl_4). 2) Точечные электронограммы

относительно друга (от NH_4Cl). Для исследования строения вещества наиболее важное значение имеют электронограммы типа 1, 2, 3, поскольку по ним можно произвести полное исследование структуры молекулы или кристалла.

Электронографич. исследования развиваются в след. направлениях: 1) Э. молекул — исследование строения молекул в парах или газах (газовая Э.); 2) структурная Э. — полное определение атомного строения кристаллов с неизвестными ранее структурами или восполнение данных по исследованным структурам; 3) Э. поверхностных слоев; 4) субмикроскопич. кристаллография — изучение характера взаимной ориентации при соприкосновении различных фаз, возникновении переходных структур, формы монокристаллов и т. д.

Лит.: Пинскер З. Г., Дифракция электронов, М.—Л., 1949; Вайнштейн Б. К., Структурная электронография, М., 1956; Броквей Л. О., в сб.: Физические методы в органической химии, под ред. А. Вайнбергера, пер. с англ., т. 5, М., 1957; Рамбиди Н. Г. (и др.), Ж. структур. химии, 1962, 3, № 3; Спиридонов В. П. (и др.), там же, 1963, 4, № 5; Пинес Б. Я., Лекции по структурному анализу, 2 изд., Харьков, 1957; Шигаков Н. А., Основные понятия структурного анализа, М., 1961.

Н. В. Алексеев.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ — электролитическое осаждение металлов на катоде при прохождении через электролит постоянного электрич. тока. Свойства образующихся кристаллич. осадков зависят от многих факторов. Электрокристаллизация металлов, подобно другим процессам кристаллизации, протекает в две стадии: вначале возникают центры кристаллизации, после чего начинается рост кристаллов. Форма кристаллов зависит от скорости роста отдельных их граней. Возникновение кристаллич. решетки и рост кристаллов электроосаждаемых металлов часто сопровождается торможением этого процесса. Для преодоления торможения необходим избыток энергии — повышенная (против концентрационной) поляризация.

Структура металлич. осадка, образующегося при электролизе, определяет качество покрытия электрода. В гравиметрич. электроанализе и гальванотехнике осадок должен быть плотным, мелкокристаллическим и блестящим (см. Гальванотехника). Для получения плотного мелкокристаллич. слоя осаждаемого металла стремятся создать такие условия электролиза, при к-рых возникает значительное число зародышей кристаллов, а их рост должен протекать относительно медленно. При малом количестве кристаллов и их быстром росте выделяется крупнокристаллич. осадок, часто рыхлый, плохо держащийся на электроде и непригодный для взвешивания с электродом.

На величину кристаллов осадка влияют состав и температура электролита, pH среды, перемешивание раствора, присутствие поверхностно-активных веществ, а также плотность тока и электродный потенциал, при к-ром происходит Э.; необходимо часто контролировать процесс, особенно, если производится электролитич. разделение металлов. При несоблюдении условий гладкий, мелкокристаллический сплошной осадок, плотно прилегающий к поверхности электрода, получить невозможно. Губчатый осадок выделяется гл. обр. из нейтральных или слабощелочных р-ров электролита при высоких плотностях тока; рыхлые осадки, как правило, образуются из сравнительно разб. р-ров.

При высокой плотности тока и соответствующем катодном потенциале (или разности потенциалов) восстановление ионов металла на катоде может происходить быстрее, чем возмещение их убыли в диффузионном слое. При этом ток будет расходоваться и на разряжение ионов водорода, к-рые в момент выделения могут реагировать с металлом, образуя гид-

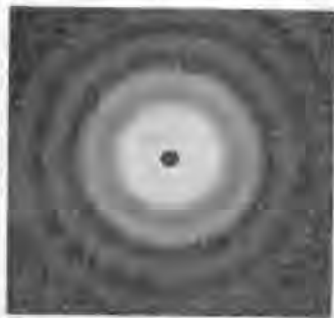


Рис. 1.



Рис. 2.

(рис. 2), возникающие в том случае, когда препарат исследуемого вещества представляет собой совокупность кристаллич. блоков, главные оси к-рых приблизительно параллельны друг другу (от PbTe). 3) Электронограммы от текстур (рис. 3) получают от препаратов, представляющих собой совокупность кристал-

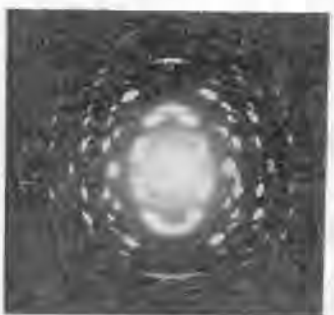


Рис. 3.



Рис. 4.

ликов, у к-рых определенные грани параллельны друг другу, но сами кристаллики беспорядочно распределены по азимуту (от Sb). 4) Электронограммы от поликристалла (рис. 4) получают в том случае, когда отдельные кристаллики расположены хаотически друг

риды. Образующийся вследствие разрушения гидридов водород способствует осаждению деформированного, аморфного металл. осадка. Наряду с этим восстановление ионов водорода приводит к обогащению р-ра вблизи катода, гидроксильными ионами, взаимодействующими с ионами металлов и образующими гидроксиды или основные соли, к-рые выделяются совместно с металлами и дают рыхлый непрочный осадок и тем искажают действительный вес осадка. Добавление комплексобразующих компонентов (органич. соединений, аммиака, цианида калия и других) предотвращает образование гидроксидов, растворяя их, и улучшает качество осадка электроосаждаемого металла. Перемешивание и нагревание электролита часто способствует образованию плотного мелкокристаллич. осадка цветных металлов.

В электроанализе при побочных процессах выделения кислорода на аноде и водорода на катоде в качестве деполяризаторов применяют гидразин, гидроксил-амин, нек-рые органические соединения, в том числе кислоты.

Э. применяют в электроанализе для получения антикоррозионных покрытий, при получении цветных металлов, при рафинировании.

Лит.: Фрумкин А. Н. [и др.], Кинетика электродных процессов, М., 1952; Ваграмян А. Т., Электроосаждение металлов, М., 1950; Кудра О. К., Исследование катодных процессов, Киев, 1941; Коваленко П. Н., Комбинированный электрохимический анализ цветных металлов, Ростов н/Д., 1960.

П. Н. Коваленко.

ЭЛЕКТРООСМОС — см. *Электрокинетические явления*.

ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ атома — условная величина, характеризующая относительную способность атома в молекуле приобретать отрицательный заряд. Так, напр., в молекуле HCl атом хлора более электроотрицателен, чем атом водорода; поэтому атом Cl смещает к себе центр тяжести облака двух связывающих электронов и заряжается отрицательно, а атом H — положительно. В молекуле NaN, наоборот, атом водорода более электроотрицателен, чем атом натрия, и поэтому заряжается отрицательно, а атом Na — положительно. Э. зависит от средней величины положительного электрич. поля, действующего на валентный электрон со стороны атомного остова. Чем сильнее это поле, тем больше Э. Мерой Э. может быть, напр., согласно Малликену, сумма потенциала ионизации I (к-рый показывает, в какой степени нейтральный атом удерживает свой валентный электрон) и электронного сродства $\mathcal{E}$ (к-рое характеризует способность атома притягивать дополнительный электрон). Так, для атома хлора эта сумма равна $(I + \mathcal{E})_{\text{Cl}} = -13,0 + 3,7 = 16,7 \text{ эв}$, а для атома водорода $(I + \mathcal{E})_{\text{H}} = -13,6 + 0,7 = 14,3 \text{ эв}$. Полинг предложил другой, более сложный способ определения значений Э. Оказалось, однако, что, поскольку важны только относительные значения Э., оба способа практически приводят к качественно одинаковым результатам. В таблице приведена шкала Э. по Полингу. Как видно из таблицы, Э. возрастает в направлении слева направо для каждого периода и уменьшается в направлении сверху вниз для любой группы периодич. системы элементов.

H							
2,1							
Li	Be	B	C	N	O	F	
1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0	
K			Ge	As	Se	Br	
0,8			1,8	2,0	2,4	2,8	
Rb						J	
0,8						2,5	
Cs							
0,7							

Существуют различные эмпирич. формулы, выражающие зависимость между разностью электроотрицательностей атомов и нек-рыми свойствами их связи. Так, напр., длину R_{AB} полярной связи АВ приближенно можно выразить следующим образом:

$$R_{AB} = r_A + r_B - 0,09 |x_A - x_B|$$

где r_A и r_B — ковалентные радиусы атомов А и В соответственно, x_A и x_B — их Э. по Полингу. Согласно этой формуле, длина полярной связи тем сильнее отличается от суммы ковалентных радиусов, чем больше абсолютная величина разности Э.

С развитием химии накапливается все больше примеров, для к-рых простая концепция Э. оказывается недостаточной. Для более полной характеристики атомов вводят, напр., различные Э. для различных валентных состояний атомов. Иногда оказывается полезным ввести Э. целых групп связанных атомов.

Н. Д. Соколов.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ — способность вещества проводить электрич. ток под действием внешнего электрич. поля. Количественно Э. вещества оценивается его удельной объемной проводимостью σ , являющейся коэфф. пропорциональности между напряженностью электрич. поля E и соответствующей плотностью тока j :

$$j = \sigma E \quad (1)$$

Величина ρ , обратная Э., наз. удельным объемным сопротивлением. В системе СИ, измеряя E в в/м, j в а/м², получают единицу уд. сопротивления ом·м для ρ и (ом·м)⁻¹ для σ .

В электротехнике при определении σ и ρ проводников часто пользуются единицами м/ом·мм² и ом·мм²/м; т. о., проводимость σ имеет проволока из данного материала длиной 1 м и поперечного сечения 1 мм². Полная проводимость в этом случае:

$$\Sigma = \sigma \frac{S}{L} \quad (2)$$

где S — площадь поперечного сечения образца в мм², L — длина в м.

В абсолютной системе единиц СГСЕ проводимость измеряется в обратных секундах сек⁻¹. Связь указанных единиц такова:

$$1 (\text{ом} \cdot \text{м})^{-1} = 10^{-9} \text{ м/ом} \cdot \text{мм}^2 = 9 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1} \quad (3)$$

Э. различных веществ, встречающихся в природе и получаемых искусственно, колеблется весьма значительно. У твердых тел нет ни одной другой физич. характеристики, к-рая бы менялась в столь широких пределах. Так, для хорошо проводящих материалов (серебро, медь, алюминий) σ достигает значений порядка $10^8 (\text{ом} \cdot \text{м})^{-1}$, а для высококачественных изоляционных материалов составляет 10^{-14} — $10^{-16} (\text{ом} \cdot \text{м})^{-1}$, т. е. отношение проводимостей оказывается порядка 10^{22} — 10^{24} . Вещества, Э. к-рых в условиях нормальной темп-ры ниже $10^{-6} (\text{ом} \cdot \text{м})^{-1}$, обычно относят к электроизолирующим материалам, а с Э. выше $10^6 (\text{ом} \cdot \text{м})^{-1}$ — к проводящим материалам. Полупроводники и технич. электролиты занимают промежуточное положение $10^{-8} (\text{ом} \cdot \text{м}) < \sigma < 10^4 (\text{ом} \cdot \text{м})$. Границы такого деления, естественно, несколько условны.

Э. наз. электронной, если носителями являются электроны или дырки, напр. в металлах и большинстве полупроводников (такие материалы наз. проводниками первого рода). Если носителями тока служат ионы (напр., в р-рах электролитов, ионных кристаллах), то говорят о ионной проводимости (соответствующие материалы наз. проводниками второго рода). Если имеются носители обоих типов — проводимость наз. смешан-

ной, напр. в р-рах щелочных металлов в аммиаке. Существенно, что ионная (а также смешанная) Э. сопровождается, в отличие от электронной, переносом вещества.

Довольно близка по своей физич. сущности к ионной Э. обнаруженная в ряде веществ, напр. в коллоидах, т. н. молионная Э. Под действием электрич. поля заряженные частицы (молионы), к-рые в нек-рых условиях могут образовываться, напр., путем адсорбции ионов на поверхности частиц дисперсной фазы, приходят в движение, чем и обеспечивают протекание тока.

По характеру Э. различают также проводники с биполярной проводимостью (характеризуются существованием подвижных носителей тока обоих знаков, как в жидких электролитах, ионизованных газах и полупроводниках с собственной проводимостью) и униполярной проводимостью (перенос заряда осуществляется носителями только одного знака, как в металлах и полупроводниках с примесной проводимостью). Есть материалы, у к-рых один вид проводимости постепенно уменьшается по сравнению с другим. Напр., кристаллич. PbI_2 при увеличении темп-ры из униполярного анионного проводника превращается в биполярный, а затем — в униполярный катионный проводник.

Ряд металлич. проводников при темп-рах меньше T_k (критическая темп-ра, характерная для данного материала) переходят в т. н. сверхпроводящее состояние. Значения T_k очень низки (обычно несколько градусов Кельвина). Главное свойство сверхпроводников — отсутствие электрич. сопротивления постоянному току. Для них характерно также существование т. н. эффекта Мейснера, состоящего в том, что внешнее магнитное поле H , меньшее, чем нек-рое H_k , не проникает в глубь сверхпроводника. Оба свойства имеют в своей основе один и тот же физич. феномен — образование связанных пар электронов (эффект Купера) вследствие действия особых сил притяжения между электронами, возникающими благодаря обмену энергией с кристаллич. решеткой. Эти силы притяжения при достаточно низких темп-рах становятся сильнее электростатич. отталкивания электронов. После образования пар электронная жидкость приобретает свойство сверхтекучести, что и проявляется в падении сопротивления до нуля.

Переменное электромагнитное поле, как и постоянное магнитное, проникает только в очень узкий поверхностный слой сверхпроводника, возбуждая в нем переменный ток. В отличие от нулевого сопротивления постоянному току, сопротивление сверхпроводника по отношению к переменному току отлично от нуля и в сверхпроводнике происходит поглощение электромагнитной энергии.

Особые свойства сверхпроводников могут иметь широкое практич. применение, напр. при создании сверхпроводящих обмоток для электромагнитов, конструировании магнитных экранов, элементов памяти счетных машин, высокочувствительных термометров, гальванометров и других измерительных приборов.

Ю. Я. Гуревич.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

— способность р-ров электролитов проводить электрич. ток при приложении электрич. напряжения. Э. э. обусловлена существованием в р-ре ионов, возникающих при электролитической диссоциации. Под действием электрич. поля ионы приходят в движение, чем и обусловлено протекание электрич. тока и связанного с ним переноса вещества к электродам с образованием вблизи них новых соединений (см. Электролиз).

Под действием внешнего электрич. поля анионы и катионы движутся в противоположные стороны, так что общая проводимость оказывается равной сумме

анионной и катионной проводимостей. Доли общего количества электричества, переносимые анионами и катионами, наз. соответственно числами переноса анионов и катионов. Сумма обоих чисел переноса, как следует из их определения, равна единице.

Э. э. растет с увеличением их концентрации до нек-рого максимума, после чего снижается в основном из-за возрастания сил межмолекулярного взаимодействия по мере уменьшения среднего расстояния между ионами, приводящего к уменьшению их подвижности. Кроме того, с ростом концентрации уменьшается степень диссоциации электролита. В связи с этим при описании проводимости оказывается удобным пользоваться понятием эквивалентной проводимости Λ — проводящей способности всех ионов, образующихся из 1 г-эка электролита в данном р-ре:

$$\Lambda = 1000 \sigma / C \quad (1)$$

где σ — уд. электропроводность, C — концентрация р-ра в г-эка/л. Величина Λ возрастает с уменьшением концентрации до нек-рого постоянного значения Λ_∞ (предельная эквивалентная проводимость); для очень разб. р-ров Λ_∞ равна сумме проводимостей катионов и анионов при бесконечном разбавлении (см. Колрауша закон).

Для сильных электролитов при прохождении постоянного тока зависимость Λ от концентрации описывается теоретически найденным выражением (Онзагера уравнение электропроводности):

$$\Lambda = \Lambda_\infty - (B_1 \Lambda + B_2) \sqrt{C} \quad (2)$$

где B_1 и B_2 — известные функции темп-ры, вязкости и диэлектрич. проницаемости растворителя. Формула (2) находится в очень хорошем количественном согласии с экспериментом при не слишком высоких концентрациях электролита (примерно до 10^{-3} н.). Для вычисления проводимости более конц. р-ров существует ряд полуэмпирич. формул, из к-рых наиболее удачной можно считать предположенную Р. Робинсоном и Р. Стоксом:

$$\Lambda = \Lambda_\infty - \frac{(B_1 \Lambda_\infty + B_2) \sqrt{C}}{1 + \kappa a} \quad (3)$$

где κ — обратный дебаевский радиус (причем $\kappa \sim \sqrt{C}$), a — параметр, учитывающий неточность иона и равный по порядку величины его линейным размерам (напр., для р-ра HCl $a = 4,3$ Å и не зависит от темп-ры). Ур-ние (3) дает очень хорошую точность при определении электропроводности р-ров 1—1-электролитов вплоть до концентраций 10^{-1} н.

Ур-ния (2) и (3) получены, исходя из теории межмолекулярного взаимодействия, согласно к-рой каждый ион в р-ре окружен симметричной противоположно заряженной по отношению к нему ионной атмосферой. Поэтому внешнее электрич. поле смещает центральный ион в одном направлении и оттягивает его ионную атмосферу в противоположном направлении. Это влияние поля на ионную атмосферу, оказывающее тормозящее действие и уменьшающее проводимость, наз. ионно-электрофоретическим эффектом. Кроме того, при движении иона под действием электрич. поля его ионная атмосфера деформируется и теряет сферич. симметрию. Этот релаксационный эффект также приводит к возникновению тормозящей силы. В соответствии с указанными двумя эффектами выражение в скобках ур-ния (2) содержит два слагаемых, каждое из к-рых уменьшает величину Λ по отношению к Λ_∞ . Помимо ур-ния Онзагера, имеются и другие теоретич. соотношения для величины проводимости, уточняющие (2) и учитывающие наряду с упомянутыми ряд дополнительных эффектов.

При увеличении напряженности электрич. поля ионы могут приобрести столь большие скорости (порядка 10^2 см/сек), что ионное облако не будет успевать формироваться. Тормозящее действие его в этом случае не может сказаться и эквивалентная проводимость должна возрастать, приближаясь к значению Λ_∞ . Это явление возрастания электропроводности наблюдается экспериментально и называется эффектом Вина.

Тормозящая роль ионной атмосферы должна быть меньше также при достаточно высоких частотах ω переменного электрич. поля. Если $\omega \gg \tau^{-1}$ (τ — характерное время, необходимое для перестройки ионной атмосферы), то центральный ион оказывается как бы независим, в соответствии с чем электропроводность должна возрастать (см. Дебая-Фалькенгагена эффект).

При возрастании темп-ры в р-рах происходит дополнительная диссоциация, т. е. увеличивается число носителей тока; уменьшение вязкости с ростом темп-ры увеличивает подвижность, что должно приводить к возрастанию уд. электропроводности. Однако уменьшение диэлектрич. проницаемости с ростом темп-ры приводит к тому, что Δ э. при повышении темп-ры иногда проходит через максимум и затем уменьшается. Для описания темп-рного хода проводимости существуют подробные таблицы.

В случае бесконечного разведения для нормальных электролитов в широком интервале темп-р соблюдается правило Вальдена:

$$\Lambda_\infty \eta = \text{const} \quad (4)$$

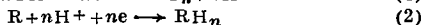
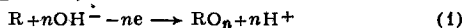
где η — вязкость чистого растворителя; const не зависит от рода растворителя, но является функцией темп-ры.

Экспериментальное изучение Δ э. используется в физико-химич. анализе, поскольку зависимость эквивалентной проводимости от состава различных электролитных систем позволяет судить о характере химич. взаимодействия между компонентами, а также о концентрации солей и оснований в р-рах, качественный состав к-рых известен (см. Кондуктометрия). Измерение предельной эквивалентной проводимости используется для определения подвижностей катионов и анионов.

Лит.: Скорчеллетти В. В., Теоретическая электрохимия, 2 изд., Л., 1963; Робинсон Р., Стокс Р., Растворы электролитов, пер. с англ., М., 1963; Мелвилл Хьюз Э. А., Физическая химия, пер. с англ., кн. 2, М., 1962; Foss R. M., Assaquin F., Electrolytic conductance, N. Y.—L., 1959. Ю. А. Гуревич.

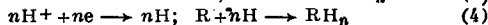
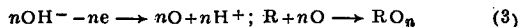
ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ — метод получения различных химич. соединений с помощью электролиза. Для синтеза неорганич. и органич. соединений используются как анодные реакции электрохимич. окисления, так и катодные реакции электрохимич. восстановления. В зависимости от природы вещества, подвергающегося электрохимич. окислению или восстановлению, характера продуктов электролиза и материала электродов, а также ряда других факторов, реакции Δ протекают по двум механизмам.

1) при первичном механизме Δ исходное соединение окисляется или восстанавливается путем непосредственной отдачи (1) или соответственно присоединения (2) электронов



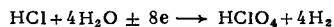
(R — молекула или ион исходного вещества).

2) При вторичном механизме процессов Δ окисление или восстановление происходит за счет агентов, первично образующихся на поверхности электрода в результате электрохимич. реакций (3) или соответственно (4):

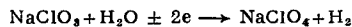


Во многих случаях реакции Δ протекают ступенчато, т. е. присоединение электронов происходит не сразу, а при различных потенциалах электрода, каждый из к-рых соответствует образованию определенного промежуточного продукта. Поддерживая потенциал анода или катода в определенных интервалах, можно получать с достаточной хорошими выходами как продукты полного окисления или восстановления, так и промежуточные продукты Δ . Если эти промежуточные продукты окисления или восстановления подвергаются дальнейшим электрохимич. превращениям на электродах с большей легкостью, чем исходный продукт, то для достижения удовлетворительных выходов промежуточных продуктов их приходится выводить из электролита. Удаление легко реагирующих и нестойких к процессам дальнейшего окисления или восстановления соединений производится либо экстракцией их из электролита по мере образования, либо связывания в соединения, не подвергающиеся электрохимич. превращениям на электродах.

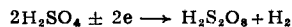
В химической пром-сти значительное место занимает Δ различных неорганич. соединений, гл. обр. окислителей. Если подвергнуть электролизу конц. слабодиссоциируемый (рН 6,7—6,8) р-р NaCl без диафрагмы, т. е. в условиях, когда продукты анодной и катодной электрохимич. реакций свободно взаимодействуют, можно получить такой важный продукт, как хлорат натрия с выходом по току в оптимальных условиях 85—90%. Одной из важных областей применения Δ является произ-во таких окислителей, как хлорная кислота и перхлораты. Хлорная к-та образуется на платиновом катоде при электрохимич. окислении разб. (0,1 н.) соляной к-ты:



Можно применять р-ры, насыщенные газообразным хлором. Для повышения электропроводности электрохимич. окисление ионов хлора целесообразно проводить на фоне конц. р-ров хлорной к-ты. Перхлораты производят электрохимич. окислением хлоратов на анодах из платины или двуокиси свинца с выходами по току 80—90%. Обычно Δ получают перхлорат натрия, а из него обменной реакцией производят другие перхлораты. Процессы, протекающие на аноде и катоде при Δ перхлоратов, могут быть выражены след. суммарным ур-нием:



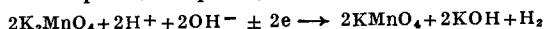
В химич. пром-сти электролизом получают надсерную к-ту и ее соли — персульфаты:



Вся надсерная к-та и большая часть персульфатов, образующихся по данному ур-нию в результате электрохимич. окисления на платиновом аноде конц. серной к-ты (500—600 г/л) или ее смесей с сульфатами, поступают на дальнейшую переработку — гидролиз — получение перекиси водорода. Электролит протекает последовательно через серию ванн (электролизеров), установленных каскадом (рис. 1). Выход по току при Δ надсерной к-ты составляет 72—74%, персульфатов — 82—84%.

Δ применяют для получения такого широко распространенного окислителя, как перманганат калия. Существуют два промышленных электрохимич. метода синтеза этого соединения. Первый метод заключается в окислении на никелевом аноде или аноде из нержавеющей стали манганата калия, образующегося при окислении предварительно обогащенной природной двуокиси марганца пиролюзита кислородом воздуха во вращающихся цилиндрич. печах. Из образовавшегося плава выщелачивают манганат, к-рый затем направляют в электролизер, где протекает следующая суммар-

ная электрохимич. реакция:



Перманганат калия плохо растворим в электролите (KOH) и поэтому выпадает на дно электролизера. Выход по току перманганата калия достигает 50—60%.

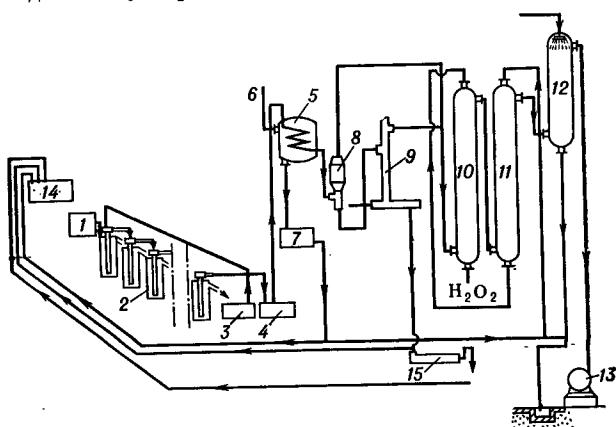
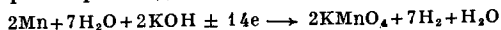


Рис. 1. Технологическая схема получения надсерной кислоты и перекиси водорода: 1 — сборник электролита; 2 — электролизер; 3 — сборник католита; 4 — сборник анолита; 5 — свинцовый змеевик-дистиллятор; 6 — ввод обогревающего пара; 7 — сборник парового конденсата; 8 — сепаратор; 9 — вспомогательное оборудование для дистилляции; 10, 11 — абсорбционные насадочные колонны; 12 — барометрический конденсатор; 13 — вакуумный насос; 14 — сборник разб. к-ты; 15 — очистка серной к-ты.

Для получения перманганата по второму способу исходным сырьем служит сплав марганца с железом и углеродом — ферромарганец, из которого изготовляют аноды. Электролиз ведут в р-ре едкого кали или поташа. При электролизе, протекающем с высокой анодной плотностью тока, марганец окисляется и переходит в раствор в виде анионов перманганата:



с выходом перманганата по току ок. 50%.

Применение Э. в пром-сти для получения неорганич. веществ не исчерпывается рассмотренными процессами. Практич. значение имеют процессы электрохимич. синтеза двуокиси марганца, пербората натрия, красной кровяной соли, закиси меди, окиси ртути, свинцовых белил, хромовой к-ты. Катодные процессы Э. неорганич. веществ представлены всего лишь несколькими примерами, из к-рых можно упомянуть произ-во гидроксилamina электровосстановлением азотной к-ты, нитритов или нитратов, а также получение гидросульфата натрия.

Одним из перспективных направлений Э. является произ-во органич. соединений. Электрохимич. методы синтеза выгодно отличаются от химических высокой селективностью. Благодаря отсутствию химич. окислителей или восстановителей, а также возможности подавляющем большинстве случаев проводить окисление или восстановление органич. соединений при низких темп-рах, продукты электросинтеза отличаются высокой чистотой, часто очистка этих продуктов оказывается излишней. Наконец, переход на электрохимич. методы позволяет отказаться от дорогих или нежелательных с точки зрения техники безопасности видов сырья и материалов.

Электрохимич. методы довольно долго использовались в произ-ве фармацевтич. препаратов, фотографич. материалов, витаминов, душистых веществ, напр. *n*-аминофенола, глюконата кальция, салицилового альдегида, глиоксиловой к-ты, ω -оксипентаде-

кановой к-ты, хлорала, иодоформа, тетраэтилсвинца, глицерина и т. д.

В последнее время Э. стали использовать в произ-ве мономеров, масштабы применения к-рых весьма значительны. Среди реакций, протекающих на катоде,

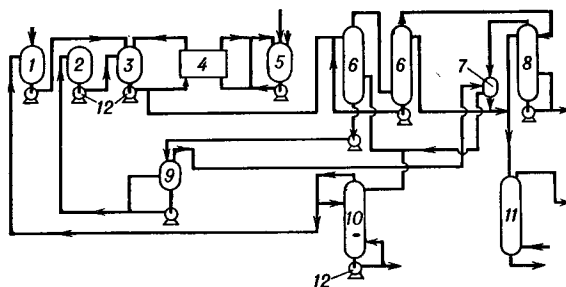
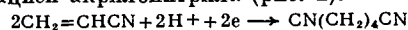
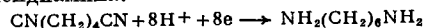


Рис. 2. Технологическая схема получения динитрила адипиновой кислоты электрохимической димеризацией акрилонитрила: 1 — емкость для акрилонитрила; 2 — емкость для четвертичных аммониевых солей (электролит); 3 — сборник католита; 4 — электролизер; 5 — сборник анолита; 6 — колонна для экстракции динитрила адипиновой к-ты; 7 — отстойник; 8 — колонна для удаления акрилонитрила; 9 — концентратор для четвертичных аммониевых солей; 10 — колонна для удаления пропионитрила; 11 — колонна для регенерации акрилонитрила; 12 — насосы.

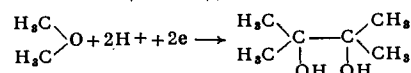
следует отметить: Э. динитрила адипиновой к-ты гидро-димеризацией акрилонитрила (рис. 2):



восстановлением динитрила адипиновой к-ты до гексаметилендиамина:



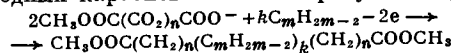
восстановлением ацетона до пинакона:



и ряд других.

Значительная роль в произ-ве мономеров должна быть отведена процессам электрохимич. окисления. Среди них на одном из первых мест стоят процессы типа электросинтеза Кольбе (см. *Кольбе электрохимический синтез*). В результате окисления на аноде моноэфиров низших дикарбоновых к-т можно синтезировать эфиры ценных высших дикарбоновых к-т, напр. *себаценовой кислоты*.

Реакция Кольбе может служить удобным и эффективным методом получения многих бифункциональных соединений, напр. динитрилов, диаминов, диолов, дихлоралканов, оксикарбоновых к-т и т. д. Представляет интерес для синтеза непредельных бифункциональных соединений аддитивная электрохимич. димеризация, протекающая на аноде при электролизе производных карбоновых к-т в присутствии диенов:



Весьма перспективны реакции анодного замещения, дающие возможность получать, напр., фтор-, хлор- и броморганич. соединения.

Лит.: Хомяков В. Г., Машовец В. П., Кузьмин Л. Л., *Технология электрохимических производств*, М., 1949; Виллиер Ж., *Промышленный электролиз водных растворов*, пер. с нем., М., 1959; Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р., *Перекись водорода*, пер. с англ., М., 1958; Регнер А., *Electrochemical processes in chemical industries*, Prague, 1957; Фиошин М. Я., Крутиков С. С., Томилов А. П., *Электрохимические методы получения органических и неорганических веществ*, М., 1958; Аллен М., *Электрохимические процессы в органической химии*, пер. с англ., М.—Л., 1961; Шумахер И., *Перхлораты*, свойства, производство и применение, пер. с англ., М., 1963; Джафаров Э. А., Томилов А. П., Фиошин М. Я., *Электрохимический синтез органических и неорганических веществ*, Баку, 1965.

М. Я. Фиошин.

ЭЛЕКТРОФОРЕЗ — см. *Электрокинетические явления*.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. Наиболее широко распространены в практике след. Э. м. а.

I. Методы, основанные на электролизе: 1) гравиметрич. электроанализ; 2) внутренний электролиз; 3) контактный обмен металлов — цементация; 4) полярографич. анализ.

II. Электрохимические титриметрические методы анализа: 1) амперометрич. титрование; 2) кондуктометрич. титрование; 3) потенциометрич. титрование.

Электроанализ применяют гл. обр. для количественного определения и разделения цветных, тяжелых и нек-рых черных металлов. *Внутренний электролиз* используется для осаждения небольших количеств металлов при анализе различных материалов. Метод контактного обмена, или цементацию, применяют для извлечения и концентрирования следов металлов. Полярографич. анализ предложен для определения небольших количеств химич. веществ путем измерения диффузионного тока при электролизе на каплющем ртутном микроэлектроде (см. *Полярография*).

Электрохимические титриметрические методы применяют для установления конечной точки титрования, основанной на реакциях нейтрализации, осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления. В амперометрич. методе конечную точку титрования находят по резкому изменению тока при определенном потенциале микроэлектрода (см. *Амперометрическое титрование*). В кондуктометрич. методе устанавливают конечную точку при титровании по изменению электропроводности р-ров (см. *Кондуктометрия*). В потенциометрич. методе титрования можно определять концентрации веществ в растворе, а также решать другие задачи (см. *Потенциометрия*).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ЭКВИВАЛЕНТ — количество вещества, выделяющееся на электроде (или растворяющееся с электрода) при пропускании единицы количества электричества (1 кул). Согласно первому Фарадея закону, ток I силой в 1 а выделит за t сек w граммов вещества. С учетом Э. э. это количество вещества равно: $w = Ite$, где e — Э. э. По величине Э. э. равен атомному или мол. весу вещества, деленному на валентность и на число Фарадея (96 500 кул). Величины Э. э. выражаются обычно в г/кул или в мг/кул.

Ю. М. Поваров.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ — раздел *физической химии*, к-рый рассматривает системы, содержащие ионы (р-ры или расплавы *электролитов*), а также процессы, протекающие на границе двух фаз с участием заряженных частиц — *ионов* и *электронов*. В двухфазной системе одной из фаз чаще всего является металл или полупроводник, другой — р-р или расплав электролита. В этом частном случае Э. можно определить как науку, изучающую взаимодействие зарядов металла или полупроводника с ионами и молекулами р-ра или ионами расплава. В ряде случаев (но не всегда) такое взаимодействие сопровождается возникновением в цепи электрич. тока. В этих условиях можно дать еще более узкое, хотя и наиболее распространенное определение Э. как науки, изучающей физико-химич. процессы, к-рые сопровождаются появлением электрич. тока или, наоборот, возникают под действием электрич. тока на химич. соединения. Выделению Э. в самостоятельный раздел физич. химии способствовало большое практич. и общенаучное значение Э.

Первые представления о взаимосвязи электрич. и химич. явлений относятся к середине 18 в. Во 2-й половине 18 в. было выполнено большое число физико-химич. экспериментов с электрич. грозовыми разрядами, а также с зарядами, накопленными в лейденских банках. Однако исследования эти носили случайный

характер из-за отсутствия постоянного и достаточно мощного источника электрич. энергии. Такой источник появился лишь на рубеже 18—19 вв. в результате работ Л. Гальвани и А. Вольта, с именами к-рых обычно и связывают рождение Э. Занимаясь изучением физиологич. функций лягушки, Гальвани впервые случайно реализовал электрохимич. цепь, состоящую из двух различных металлов и препарированной лапки лягушки, к-рая одновременно служила электролитом и индикатором электрич. тока. На основании проведенных опытов Гальвани пришел, однако, к неправильному выводу о том, что возникающий в цепи электрич. ток имеет животное происхождение, т. е. связан с функциональной деятельностью живого организма (теория «животного электричества»). Иное толкование опытам Гальвани дал Вольта. Согласно его представлениям, электрич. энергия возникает в месте соприкосновения двух металлов, а сокращение мышц лягушки является результатом прохождения в цепи электрич. тока. Итогом длительной дискуссии между Вольта и Гальвани явилось создание Вольта в 1800 первого химич. источника тока «вольтова столба», что нанесло непоправимый удар теории «животного электричества». Вольтов столб по существу представлял собой батарею из последовательно соединенных 15—20 гальванич. элементов. Электродами в них служили диски из меди и цинка (или из серебра и олова), а электролитом — пропитанный соленой водой или кислотой губчатый материал (сукно или бумага). Соединение с помощью металл. проводника двух крайних дисков вольтова столба впервые позволило получить электрич. ток.

Создание вольтова столба послужило толчком к разработке других более совершенных и удобных в употреблении химич. источников тока. Благодаря работам А. Вольта, Дж. Даниэля, Б. С. Якоби, П. Р. Багратиона, Планте и др. в распоряжении физиков и химиков появились удобные в работе и достаточно мощные гальванич. элементы и аккумуляторы. Вплоть до 60-х гг. 19 в. гальванич. элементы являлись единственными источниками электрич. тока. С их помощью было сделано много крупных открытий в области физики, установлен ряд основных законов электричества и магнетизма. После изобретения динамомашины гальванич. элементы временно отошли на второй план, находя практич. применение на автомобильном транспорте, в шахтерских и карманных фонариках, а также в полевых условиях для обслуживания военной техники. В настоящее время с развитием электроники, полупроводниковой радиотехники, ракетной техники, подводного флота роль автономных *химических источников тока* вновь значительно возросла.

С момента создания первых химич. источников тока перед учеными возникает ряд новых вопросов, решение к-рых послужило основными вехами развития Э. Одним из первых встал вопрос о механизме возникновения электродвижущей силы (эдс) гальванич. элемента и о том, что является в нем источником электрич. энергии. Согласно представлениям Вольта, электрич. энергия в гальванич. элементе возникает в результате контакта двух различных металлов (т. наз. контактная теория). Основанием этой теории послужило следующее явление. Если два различных металла привести в соприкосновение, а затем раздвинуть, то при помощи электроскопа можно обнаружить, что один металл приобрел положительный заряд, а другой — отрицательный. Ряд металлов, в к-ром каждый предшествующий металл заряжается положительно после контакта с любым последующим, т. е. ряд Вольта, оказался до нек-рой степени аналогичным *ряду напряжений*. Отсюда Вольта сделал вывод, что эдс гальванич. элемента обусловлена исключительно

контактной разностью потенциалов. Однако теория Вольта не объясняла возникновения электрич. энергии при работе гальванич. элемента, т. к. даже при длительном протекании тока граница соприкосновения двух металлов не изменяется. Сам Вольта высказал предположение, что гальванич. элементы представляют собой вечные двигатели *perpetuum mobile*. Естественно, что экспериментальная проверка не подтвердила этого предположения, и после установления в науке закона сохранения энергии для объяснения эдс гальванич. элемента была выдвинута химич. теория, к-рая получила свое окончательное выражение в работах В. Нернста. Согласно этой теории, источником электрич. энергии в гальванич. элементе является энергия химич. реакции, напр. реакции $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$ в случае медно-цинкового элемента с р-ром H_2SO_4 в качестве электролита. Термодинамич. Гиббса—Гельмгольца уравнение позволяло связать эдс гальванич. элемента с величиной *теплового эффекта реакции* и с зависимостью эдс от темп-ры, а Нернста уравнение давало бесспорную термодинамич. зависимость эдс от концентрации электролита. Аналогичное термодинамич. ур-ние для эдс элемента, электроды к-рого представляют собой амальгаму различной концентрации, было получено В. А. Тюриним. Однако установление источника энергии гальванич. элементов не является еще объяснением механизма возникновения эдс. По Нернсту разность потенциалов на границе двух металлов равна нулю, а эдс гальванич. цепи складывается из скачков потенциала в *двойных электрических слоях* на границах между электродом и р-ром электролита. Так как при потенциале нулевого заряда двойной электрич. слой отсутствует, то из теории Нернста вытекало, что потенциалы нулевого заряда для всех металлов должны быть одинаковыми. После разработки точных методов определения потенциалов нулевого заряда оказалось, что это не так. Таким образом и теория Нернста вошла в противоречие с опытом. Правильное решение вопроса о механизме возникновения эдс гальванич. элемента оказалось возможным лишь в 30—40-е гг. 20 в. после накопления достаточного количества экспериментальных данных и развития физики металлов (А. Н. Фрумкин, Б. В. Эршлер, М. И. Темкин, В. А. Плесков). Согласно Фрумкину, величина эдс элемента выражается через контактную разность потенциалов на границе двух металлов и сумму скачков потенциала в двойных электрич. слоях на границе между электродом и р-ром электролита. По существу эта теория является синтезом представлений Вольта и Нернста. В то же время энергия гальванич. элемента целиком определяется химич. энергией процессов на границах между электродами и р-ром электролита. Таким образом, сложились основные современные представления о термодинамике гальванич. элементов и о механизме возникновения эдс.

Другой вопрос, возникший с момента создания первого гальванич. элемента, заключался в том, какое действие будет оказывать прохождение электрич. тока через р-ры к-т и солей. Уже первые опыты с вольтовым столбом А. Карлелья и У. Никольсона, Г. Дэви, В. В. Петрова и С. П. Власова в самом начале 19 в. показали, что при пропускании электрич. тока через проводники 2-го рода происходит химич. превращения с выделением продуктов реакции на электродах, получившие название *электролиза*. Так была разложена вода на водород и кислород, а путем электролиза слегка смоченных водой твердых гидроокисей NaOH и KOH впервые получены металлы Na и K. В 30-х гг. 19 в. благодаря работам Фарадея установлены количественные законы электролиза (см. *Фарадея законы*).

Открытие электролиза явилось мощным стимулом практического использования Э. Пионером в этой

области был русский ученый Якоби, к-рый в 1836, работая над усовершенствованием гальванического элемента, открыл способ получения металлических изделий с рельефной поверхностью при помощи электрохимического восстановления металла из его соли на катоде. Это открытие сразу же привело к возникновению прикладной Э., получившей название *гальванотехники* и охватывающей два довольно близких направления, объединенных общей целью — получением прочных катодных осадков: гальваностегию и гальванопластику. Благодаря электролизу Э. открыла принципиально новые пути проведения химич. реакций. После создания динамомашин и получения дешевой электроэнергии появилась возможность промышленного использования этих электрохимич. методов. На основе явления электролиза в настоящее время создано мощное электрохимич. производство, к-рое включает электролиз водных р-ров без выделения металла, электрометаллургию и электросинтез различных органич. соединений. Мощность современных электрохимич. предприятий можно характеризовать силой тока, протекающего через электролитич. ванны и суточным расходом электроэнергии. Так, в ряде случаев электрич. ток в ваннах достигает 180—200 тыс. а, а суточный расход электроэнергии составляет сотни млн. *квт-ч*. Путем электролиза без выделения металлов получают водород, кислород, тяжелую воду, хлор и фтор. Этот метод используется также для получения H_2O_2 , KMnO_4 , MnO_2 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, персульфатов, хлоратов, перхлоратов и нек-рых других соединений.

Электрометаллургия в свою очередь подразделяется на электроэкстракцию, электролитич. рафинирование и электролиз расплавов. Электроэкстракция, т. е. электролиз водного р-ра соли данного металла с целью его выделения, служит для получения чистых металлов: Cu, Zn, Cd, Co, Fe, Mn и Cr. Содержание основного металла, полученного этим методом, обычно составляет 99,5—99,9%. Электролитич. рафинирование используется для очистки металлов, полученных при химич. восстановлении руд или концентратов в различных печах. Оно состоит из анодного растворения загрязненного металла и одновременного отложения на катоде чистого, рафинированного металла. Нерастворимые в воде примеси оседают на дно электролитич. ванны в виде шлама. В крупных промышленных масштабах метод электролитич. рафинирования используется для очистки Cu, Ag, Au, Pb, Sn, Bi и Ni. Для электролитич. рафинирования Al используются расплавы соли, имеющей состав $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Количество примесей в полученном таким образом алюминии не превышает 0,01%. Третья группа электрометаллургич. процессов связана с электролизом расплавленных солей. Этим методом получают Al, Mg, Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, порошки тугоплавких металлов W, Mo, V, Ti, Zr, Ta, Nb, а также чистые металлы Be, Th и U. Примером электросинтеза органич. соединений может служить *Кольбе электрохимический синтез*, в результате к-рого происходит димеризация реагирующих молекул. Этим методом в настоящее время получают диэфиры адипиновой и себаценовой к-т, а также диамид себаценовой к-ты, являющиеся ценными продуктами в произ-ве пластич. масс. Особое место в электрохимич. синтезе органич. веществ занимают процессы электрогалогенирования, в частности электрофторирования. Они сводятся к электролизу растворов органич. соединений и галогеноводородных к-т при потенциалах, необходимых для выделения свободных галогенов. Особенно перспективен этот способ для получения фторированных спиртов, фторкарбоновых к-т, фторацетона, фторпиридина и других фторсодержащих органич. соединений. Нек-рые из этих процессов доведены до промышлен-

ных масштабов. Наконец, метод электрохимич. синтеза является наиболее целесообразным и перспективным для получения ряда промежуточных продуктов при синтезе лекарственных препаратов и витаминов.

Изучение явлений электролиза было тесно связано с познанием механизма электропроводности p -ров и распадов. В свою очередь, механизм электропроводности должен был опираться на теорию строения p -ров электролитов. Первая теория электропроводности была предложена в 1805 Х. Гроттусом. Согласно Гроттусу, молекулы воды состоят из двух разноименных частичек: положительно заряженного водорода и отрицательно заряженного кислорода. При отсутствии электрич. поля эти частички соединены друг с другом и образуют молекулы воды; при наложении поля между электродами возникают цепочки из попеременно заряженных атомов водорода и кислорода. Электролиз в этих условиях, в согласии с опытом, ведет к образованию газообразного водорода на катоде и кислорода на аноде, а перенос зарядов в p -ре носит «эстафетный» характер: от одного звена цепи, состоящей из молекул воды, к другому. Теория Гроттуса не могла объяснить всех явлений, связанных с электропроводностью, и поэтому впоследствии была отвергнута. Однако в настоящее время весьма сходный механизм «эстафетной» электропроводности вновь использован для объяснения аномально высокой подвижности ионов H_3O^+ и OH^- . Свое дальнейшее развитие представления о прохождении тока через p -ры получили в работах Фарадея, к-рый полагал, что при этом p -р подвергается химич. разложению и распадается на ионы (отсюда название «электролит», что в переводе означает «разлагаемый электричеством»).

В 60-х гг. 19 в. для изучения электропроводности p -ров Ф. Кольрауш применил переменный ток. Изучение электропроводности с помощью постоянного и переменного тока позволило определить скорости движения отдельных ионов. Было установлено, что в разбавленных p -рах каждый ион движется со скоростью, совершенно независимой от скорости другого иона, входящего в состав той же соли. Этот вывод противоречил теории Фарадея об образовании ионов в p -ре только при наличии электрич. поля. С другой стороны, на основании теории p -ров, развитой в работах Рауля, Д. П. Коновалова и Я. Вант-Гоффа, можно было заключить, что в p -рах электролитов число частиц, находящихся в p -ре, превышает число молекул растворенного вещества. Эти результаты легли в основу созданной в 1887 С. Аррениусом теории *электролитической диссоциации*, согласно к-рой водные p -ры электролитов содержат гл. обр. свободные ионы. Существенное уточнение в теорию Аррениуса внес И. А. Каблуков. В 1891 он ввел представление о сольватации ионов и связал т. обр. теорию Аррениуса с химич. теорией p -ров Д. И. Менделеева, выдвинутой еще в 1868. В 20-х гг. 20 в. теория Аррениуса была пересмотрена П. Дебаем и Э. Гюккелем, к-рые дополнительно учли электростатич. взаимодействие между ионами. Онзагером, Вином и Фалькенгагеном на основе теории Дебая и Гюккеля были установлены современные представления об электропроводности p -ров (см. *Электролиты*).

Углубленное изучение работы гальванич. элементов, а также процессов электролиза поставило вопрос о том, чем определяется скорость электрохимич. реакций и можно ли регулировать эту скорость, изменяя параметры электрохимич. системы. Вопрос этот привлек к себе внимание лишь с началом бурного развития прикладной Э., так как его решение могло существенным образом сократить затраты электрич. энергии в условиях промышленного электролиза. Уже в середине 19 в. было замечено, что для проведе-

ния электролиза с достаточно большой скоростью необходимо значительно сдвигать потенциал электрода относительно его равновесного значения. Это смещение потенциала, получившее название поляризации, или перенапряжения, было объяснено де-ля-Ривом наличием на границе между электродом и p -ром особого переходного сопротивления. При такой интерпретации этого явления между перенапряжением и плотностью тока должна была бы наблюдаться линейная зависимость. Иначе говоря, в случае электролиза должен был бы соблюдаться закон Ома. Однако в результате исследований Э. Х. Ленца и А. С. Савельева в 50-х гг. 19 в. было установлено, что зависимость между плотностью тока и поляризацией является значительно более сложной. Эти результаты противоречили теории переходного сопротивления.

В 1905, изучая катодное выделение газообразного водорода, к-рое сопровождалось наиболее значительным перенапряжением, Тафель установил линейное соотношение между перенапряжением и логарифмом плотности тока. Эта зависимость была объяснена им медленностью процесса рекомбинации атомов Н, полученных путем разряда на катоде ионов H_3O^+ , в молекулы H_2 . В 1930 рекомбинационная теория водородного перенапряжения получила дальнейшее развитие в работах Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова, к-рые учли энергию адсорбции атомов Н на поверхности электрода, а также возможность эмиссии адсорбированных атомов Н в p -р без предварительной рекомбинации. Однако рекомбинационные и адсорбционные теории носили частный характер, ограничиваясь лишь электрохимич. реакцией выделения молекулярного водорода, и даже в этом случае не позволяли объяснить зависимость скорости реакции от состава p -ра. В 1930 Фольмером и Эрдей-Грузом было предложено другое истолкование водородного перенапряжения, к-рое связывало его с медленностью собственно электрохимич. стадией разряда ионов H_3O^+ (теория замедленного разряда). Представления Фольмера и Эрдей-Груза носили общий характер и в принципе могли быть распространены на любые электрохимич. реакции, однако в ряде случаев они также противоречили экспериментальным данным. Это было связано с тем, что теория замедленного разряда Фольмера и Эрдей-Груза не учитывала строения границы раздела между электродом и p -ром, на к-рой образуется двойной электрич. слой. Напряженность поля в двойном электрич. слое может достигать десятков млн. в/см, в связи с чем строение двойного электрич. слоя оказывает очень сильное влияние на кинетику *электродных процессов*. В 1932 Фрумкин сочетал основные положения теории замедленного разряда с теорией двойного электрич. слоя, развитой благодаря работам Р. А. Колли, Г. Гельмгольца, Гуи, Чапмена и О. Штерна. Созданная Фрумкиным теория благодаря работам в основном советской школы электрохимиков послужила в дальнейшем основой современного учения о кинетике электродных процессов. Кинетика электродных процессов тесно связана с явлением *коррозии металлов*, поскольку большая часть коррозионных процессов имеет электрохимич. природу. Действительно, при коррозионном процессе на поверхности металла одновременно и с одинаковой скоростью идут две электрохимич. реакции: анодное растворение металла и катодное выделение водорода. Скорость этих реакций и определяет скорость коррозии. Поэтому знание закономерностей, к-рым подчиняется скорость электродных процессов, позволяет разрабатывать наиболее эффективные методы борьбы с коррозией. Электрохимич. природу имеют такие широко распространенные методы борьбы с коррозией, как использование ингибиторов, катодная и анодная защита металлов, анодирование металлич. изделий, а также использование гальванопокрытий.

Таким образом, в результате историч. развития возникли следующие разделы современной теоретич. Э.: 1) учение о строении электролитов и явлениях электропроводности; 2) учение об электрохимич. равновесиях на границе между электродом и р-ром; 3) учение о скорости электрохимич. реакций, включающее экспериментальные и теоретич. данные по строению двойного электрич. слоя, а также электрохимич. теорию коррозии. Самостоятельным разделом современной теоретич. Э. является Э. полупроводников, к-рая изучает явления, связанные с взаимодействием заряженных частиц на границе полупроводник/раствор. Возникновение этого раздела Э., существующего всего лишь 10 лет, было обусловлено быстрым развитием физики полупроводников, а также широким использованием электрохимич. методов для обработки полупроводниковых материалов. Прикладная Э., опираясь на достижения теоретич. Э., изучает основы теории и технологии электрохимич. производств. Электрохимич. производство требует от прикладной Э. установления наиболее оптимальных условий электролиза (природа электродов, состав раствора или расплава, темп-ра, плотность тока, поляризация), необходимых для получения как можно более чистых продуктов при минимальных расходах электроэнергии. В условиях гальванотехники эти требования дополняются задачей получения особых механич. свойств электролитич. осадка или покрытия. Одной из основных задач современной прикладной Э. является также усовершенствование старых и создание новых компактных, более мощных и менее дорогих химич. источников тока.

Развитие Э. в значительной степени связано с развитием электротехники и радиотехники. Так, напр., создание потенциостатов позволило проводить электролиз при постоянном заданном потенциале, что в значительной мере сокращает выход побочных продуктов и расходы электроэнергии. Использование потенциостатич. устройств также резко повышает возможности экспериментальных методов исследования кинетики электродных процессов. Развитие импульсной и высокочастотной радиотехники привело к созданию группы новых электрохимич. методов (т. наз. релаксационные методы), позволяющих определять скорость электрохимич. стадии разряда в случае самых быстрых электродных процессов, скорость к-рых в обычных условиях лимитируется подводом реагирующего вещества к поверхности электрода. В свою очередь, Э. оказывает помощь современной приборостроению. Одна из новых областей Э. — микротроника — связана с проблемой использования электрохимич. ячеек в качестве элементов различных электронных схем. Таким образом, могут быть созданы электрохимич. выпрямители, устойчиво работающие в области низких частот и малых амплитуд переменного тока, усилители и стабилизаторы постоянного тока, электрохимич. умножители и интеграторы. Эти элементы являются важным дополнением к полупроводниковым приборам, к-рые, наоборот, малоэффективны в области низких частот и слабых электрич. сигналов. Электрохимич. ячейки могут быть также использованы для преобразования механич. воздействий в электрич. импульсы (датчики давления, индикаторы шумов, вибраций и т. д.).

Благодаря использованию электрохимич. методов Э. тесно связана с другими разделами физич. химии, а также с *аналитической химией*. Так, напр., электрохимич. методы широко используют при определении коэфф. активности, тепловых эффектов реакций, а также для установления констант равновесия в различных системах. На электрохимич. явлениях основаны следующие виды титрования: кондуктометрическое (по зависимости электропроводности от концентрации), потенциометрическое (по зависимости

потенциала электрода от концентрации потенциалопределяющих ионов) и амперометрическое (по зависимости тока от концентрации разряжающегося вещества). Особое место среди различных аналитич. методов занимает полярографич. метод, с помощью к-рого по зависимости тока от потенциала ртутного капельного электрода можно быстро производить качественный и количественный анализ многокомпонентных систем (см. *Полярография*). Кроме классич. полярографич. метода, в настоящее время широко используют его различные видоизменения: хронопотенциометрия, полярография дифференциальная, осциллографическая, переменноточная квадратно-волновая, импульсная, метод фарадеевского выпрямления, к-рые характеризуются меньшим временем проведения анализа, большей чувствительностью или более высокой разрешающей способностью. Так, напр., чувствительность последнего из перечисленных методов настолько высока, что с его помощью нетрудно определить 10^{-10} г вещества в 1 мл анализируемого р-ра. Э. тесно связана также с *коллоидной химией*, поскольку проблемы строения двойных электрич. слоев, электрокинетич. явления, а также явления адсорбции на заряженных поверхностях представляют собой пограничную область между Э. и коллоидной химией. В последние годы в связи с установлением электрохимич. природы механизма передачи импульсов вдоль нервных и мышечных волокон (благодаря образованию и разрушению двойных электрич. слоев) наметилась связь между Э. и биологией.

Лит.: Изгaрyшeв Н. А., Электрохимия и ее техническое применение, 2 изд., Л., 1930; Скорчеллетти В. В., Теоретическая электрохимия, 2 изд., Л., 1963; Стендер В. В., Прикладная электрохимия, Харьков, 1961; Дамаскин Б. В., Петрий О. А., Современная электрохимия, М., 1965. Б. Б. Дамаскин.

ЭЛЕМЕНТ 104 (курчатовий) — первый элемент, следующий в периодич. системе Менделеева за элементами семейства актиноидов. По химич. свойствам является аналогом гафния. Изотоп с массой 260 элемента 104 был синтезирован физич. методами при облучении мишени плутония-242 ионами неона-22 летом 1964 в Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ) группой физиков под руководством Г. Н. Флерова. На 150 атомах нового элемента, образующегося в реакции $\text{Pu}^{242}(\text{Ne}^{22}, 4n) 104^{260}$, было обнаружено спонтанное деление с периодом полураспада ок. 0,3 сек. Химич. эксперименты с курчатовием выполнены в ОИЯИ в 1964—66. Было установлено, что курчатовий, подобно гафнию, образует сравнительно летучий хлорид. Ученые ОИЯИ назвали элемент в честь академика И. В. Курчатова. Предлагаемый химич. символ Ку.

Г. Н. Флеров.

ЭЛЕМЕНТАРНАЯ РЕАКЦИЯ — совокупность одинаковых по химич. природе актов реакции, входящих как составная часть в *сложную реакцию*. Обратимая стадия сложной реакции складывается из двух Э. р. — прямой и обратной; если стадия необратима, то понятия «стадия» и «Э. р.» совпадают. Часто термины «Э. р.» и «стадия реакции» вообще не различают.

М. И. Темкин.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ЧАСТИЦЫ (фундаментальные частицы) — частицы, к-рым на данном уровне развития научных представлений о строении вещества отводится роль первичных кирпичей мироздания. Считается, что все многообразие окружающего нас мира построено из ограниченного числа простейших элементов — Э. ч., к-рые, в свою очередь, уже нельзя считать состоящими из других, еще более простых, или более элементарных, частиц. Представление о существовании простейших веществ, сочетанием к-рых можно было бы объяснить окружающий мир, зародилось еще в античную эпоху. Уже 2400 лет тому назад

система Эмпедекла отразила наивную попытку объяснить всю сложность бытия комбинациями четырех элементов, или четырех стихий. Т. обр., первыми Э. ч. были воздух, вода, земля и огонь.

В научных представлениях 19 в. роль Э. ч. играли атомы различных элементов. Проникновение в недра атома, исследование свойств атомных ядер снова привело к пересмотру природы кирпичей мироздания. В начале 30-х гг. 20 в. были известны три Э. ч. — электрон, протон и нейтрон, к-рых казалось вполне достаточно для объяснения строения материального мира. Кроме того, были известны фотоны, или кванты электромагнитного поля — Э. ч., лишенные массы покоя. Однако эта идиллич. картина строения вещества просуществовала очень недолго. Одна за другой стали обнаруживаться все новые и новые частицы, имевшие те же основания называться Э. ч., что и протон, нейтрон, электрон. К середине 60-х гг. 20 в. число частиц, к-рые по традиции принято называть Э. ч., составило более 150 и непрерывно возрастает.

Пока не существует сколько-нибудь последовательной и строгой теории, к-рая объясняла бы существование известных Э. ч. и присущих им особенностей. Имеется несколько способов классификации Э. ч., к-рые в основном исходят из сопоставления известных эмпирич. фактов. В основе одной из классификаций Э. ч. лежит представление о силе взаимодействия, т. е. о величине сил, к-рые действуют между Э. ч. Известны три типа взаимодействия Э. ч.: сильные, или ядерные, электромагнитные и слабые. Из них хорошо изучены к настоящему времени лишь электромагнитные взаимодействия, играющие основную роль в строении атомов и молекул. Детальные свойства сильных и слабых взаимодействий исследованы далеко не полностью. По-существу, уже сами названия этих взаимодействий (сильные, слабые) в значительной степени исчерпывают то, что известно об их природе.

Сила взаимодействий характеризуется т. н. константами, к-рые являются своего рода «зарядами» Э. ч. по отношению к этим взаимодействиям (в случае электромагнитных сил — это обычный электрич. заряд). Сильным взаимодействием Э. ч. отвечает константа ≈ 1 ; эти взаимодействия характеризуются малым радиусом действия (ок. 10^{-13} см) и протекают за очень короткие промежутки времени (ок. 10^{-23} сек). Электромагнитные взаимодействия слабее сильных примерно в 100 раз, их радиус действия бесконечен, а протекают они за время, как правило, превышающее 10^{-16} сек. Величина слабых взаимодействий меньше сильных примерно в 10^{13} раз, эти взаимодействия характеризуются конечным радиусом действия и временем, превышающим 10^{-10} сек.

В соответствии с типом взаимодействий, присущим Э. ч., их делят на три класса. К первому классу принадлежит одна единственная Э. ч. — фотон, т. е. квант электромагнитного излучения. Фотоны участвуют только в электромагнитных взаимодействиях (в действительности, все Э. ч. подвержены действию силы тяжести; однако до последнего времени считалось, что гравитационное взаимодействие не играет сколько-нибудь заметной роли в мире Э. ч.). Второй класс составляют частицы, носящие название лептонов и участвующие в слабых взаимодействиях. Естественно, что лептоны, наделенные электрич. зарядом, участвуют и в электромагнитных взаимодействиях. Лептоны разделяются на два семейства: электронное, в к-рое входят электрон и электронное нейтрино, и мюонное (μ -мезонное), в к-рое входят мюон (μ -мезон) и мюонное нейтрино (см. Нейтрино). Третий, самый обширный, класс составляют частицы, участвующие в сильных взаимодействиях, т. н. адроны.

Адроны участвуют также в слабых, а при наличии электрич. заряда и в электромагнитных взаимодействиях. Адроны также разделяются на два семейства: мезонное и барионное. То обстоятельство, что мезонам был назван один из лептонов (μ -мезон) объясняется своего рода историческим заблуждением, когда вновь открытую частицу ошибочно отождествили с предсказанным теоретически адроном. Барионы, в свою очередь, подразделяются на две группы: нуклоны, к к-рым принадлежат протон и нейтрон, и гипероны — барионы с массами, превышающими массы нуклонов.

Удивительная особенность Э. ч. состоит в том, что хотя ни одна частица не может считаться построенной из других Э. ч., все они способны к взаимным превращениям. Любая Э. ч. может рождаться и погибать в результате сильных, электромагнитных и слабых взаимодействий с другими частицами. Более того, кроме электрона, протона и частиц, лишенных массы покоя (т. е. фотона и двух нейтрино), все прочие Э. ч. нестабильны. Это означает, что, будучи предоставлены самим себе, почти все Э. ч. существуют лишь конечный период времени, одни — очень маленький, другие — весьма продолжительный, в конечном итоге испытывая распад, сходный по своей природе с радиоактивным распадом ядер. При распаде какой-либо Э. ч. эта частица исчезает, а вместо нее появляются другие Э. ч. В соответствии со способом распада Э. ч. делят на квазистабильные, т. е. относительно долгоживущие и короткоживущие, или резонансы. В таблице приведены основные характеристики долгоживущих Э. ч. Их времена жизни превышают, как правило, 10^{-16} сек, т. к. распад этих частиц обусловлен только электромагнитным или слабым взаимодействием. Существуют также многочисленные короткоживущие частицы, быстрый распад к-рых обусловлен сильным взаимодействием и происходит за время порядка 10^{-22} — 10^{-23} сек. Все эти частицы принадлежат к семейству адронов. У всех Э. ч. существуют античастицы.

Основными характеристиками Э. ч. являются их масса покоя, заряд, механич. момент (спин), внутренняя четность и др. Известны три Э. ч. с массой покоя, равной нулю. Это — фотон, электронное и мюонное нейтрино. Масса покоя легкой частицы — электрона, эквивалентна энергии 0,51 Мэв, тогда как массы покоя наиболее тяжелых Э. ч. превышают $2 \cdot 10^3$ Мэв. Электрич. заряды большинства Э. ч. равны по величине заряду электрона. Однако среди короткоживущих частиц имеются частицы и с зарядом, равным удвоенному заряду электрона ($2e$). Кроме того, Э. ч. приписывается ряд специфич. характеристик. Так, всем барионам приписывается барионный заряд, или барионное число, равный +1, а антибарионам —1. Барионный заряд частиц, не входящих в семейство барионов, равен нулю. Лептонам, входящим в электронное семейство, приписывается специфич. электронно-лептонный заряд, равный +1 для электрона и нейтрино и —1 для позитрона и антинейтрино. Члены мюонного семейства обладают мюонно-лептонным зарядом, равным +1 для μ^- и $\bar{\nu}_\mu$, и —1 для μ^+ и $\bar{\nu}_\mu$. Таким образом, наличие того или иного специфич. заряда просто удостоверяет принадлежность Э. ч. к соответствующему семейству. Введение этих специфич. зарядов позволило объяснить ряд свойств Э. ч. Оказалось, что наряду с законом сохранения электрич. заряда в природе существуют и законы сохранения барионного и обоих лептонных зарядов. Первостепенное значение закона сохранения электрич. заряда состоит в том, что он обеспечивает абсолютную устойчивость электрона: действительно, в природе не существует более легких лептонов, несущих тот же электрич. заряд, на к-рые мог бы распадаться электрон. Точно

Долгоживущие элементарные частицы

Класс	Семейство	Э. ч.	Символ	Масса покоя, Мэв	Электр. заряд	Спин	Анти-частица	Среднее время жизни, сек
—	—	Фотон	γ	0	0	1	Совпадает с частицей	∞
Лептоны	Электронное	Электронное нейтрино	ν_e	0	0	$1/2$	$\bar{\nu}_e$	∞
		Электрон	e^-	0,51	$-e$	$1/2$	e^+ (позитрон)	∞
Лептоны	Мюонное	Мюонное нейтрино	ν_μ	0	0	$1/2$	$\bar{\nu}_\mu$	∞
		Мюон	μ^-	105,6	$-e$	$1/2$	μ^+	$2,2 \cdot 10^{-6}$
Адроны	Мезонное	Пион	π^0	135	0	0	Совпадает с частицей	$1,8 \cdot 10^{-16}$
			π^+	140	$+e$	0	π^-	$2,5 \cdot 10^{-8}$
		Каон	K^+	494	$+e$	0	K^-	$1,2 \cdot 10^{-8}$
			K^0	498	0	0	$\bar{K}^0$	$0,9 \cdot 10^{-10}$
		η -Мезон	η^0	548	0	0	Совпадает с частицей	$\begin{cases} (K_1^0) \\ 6,6 \cdot 10^{-8} \\ (K_2^0) \\ \sim 10^{-17} \end{cases}$
	Барийное	Нуклоны: протон	p	938	$+e$	$1/2$	$\bar{p}$	∞
		нейтрон	n	938	0	$1/2$	$\bar{n}$	10^3
		Гипероны: Λ -частица	Λ^0	1115	0	$1/2$	$\bar{\Lambda}^0$	$2,6 \cdot 10^{-10}$
		Σ -частица	Σ^+	1189	$+e$	$1/2$	$\bar{\Sigma}^+$	$0,8 \cdot 10^{-10}$
			Σ^0	1192	0	$1/2$	$\bar{\Sigma}^0$	$\sim 10^{-10}$
			Σ^-	1197	$-e$	$1/2$	$\bar{\Sigma}^-$	$1,6 \cdot 10^{-10}$
		Ξ -частица	Ξ^0	1314	0	$1/2$	$\bar{\Xi}^0$	$3 \cdot 10^{-10}$
			Ξ^-	1320	$-e$	$1/2$	$\bar{\Xi}^-$	$1,7 \cdot 10^{-10}$
		Ω -частица	Ω^-	1675	$-e$	$3/2$	$\bar{\Omega}^-$	$0,7 \cdot 10^{-10}$

также, закон сохранения барионного заряда обеспечивает устойчивость самого легкого из барионов — протона, к-рому тоже «не во что» распадаться, без нарушения сохранения заряда, в данном случае барионного. Именно этот закон сохранения обеспечивает прочность нашего мира, препятствуя аннигиляции протонов с электронами. В мире Э. ч. установлено существование и ряда других специфич. законов сохранения.

Совсем недавно была выдвинута гипотеза, что все многочисленные адроны построены из субъядерных частиц всего трех сортов, т. н. к в а р к о в. Эти фундаментальные частицы должны иметь дробные электрич. заряды. В настоящее время предпринимаются попытки обнаружить кварки экспериментально. Если физики откроют кварки, то это будет означать, что адроны действительно не элементарные, а составные частицы, и список истинно Э. ч. значительно сократится.

Лит.: Форд К., Мир элементарных частиц, пер. с англ., М., 1965; Хилл Р., По следам частиц, (пер. с англ.), М., 1966; Мухин К. Н., Введение в ядерную физику, 2 изд., М., 1965. Е. М. Лейкин.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ (элементный анализ органических соединений, элементарный анализ) — совокупность методов, применяемых для количественного определения или качественного обнаружения элементов, входящих в состав органич. соединений. Э. а. состоит из двух стадий: а) разложения органич. вещества, сопровождающегося выделением определяемого элемента в виде его неорганич. соединения, и б) количественного или качественного определения элемента методами неорганич. анализа.

Количественный анализ. Одновременно с развитием синтетич. органической химии начал развиваться и количественный Э. а. Он является одним из основных способов установления состава и строения органич. соединений. Количественный Э. а. разработан для широкого круга элементов, к-рый включает определение не только основных элементов — органогенов (C, H, O, N, S, Hal), но также многих неметаллов (B, Si, P, As и др.) и металлов (Al, Fe, Cu, Hg и др.). В зависимости от величины пробы различают макро- (более 0,1 г), полумикро- (более 10 мг и до 50 мг), микро- (2—10 мг) и ультрамикро- (менее 1 мг) методы. Определение следов элементов (анализ биол. объектов, определение примесей и т. д.) представляет особую область Э. а. и здесь не рассматривается.

Основными методами разложения, применяемыми в Э. а., являются: а) окисление, б) восстановление и в) сочетание окисления и восстановления. Окислительные методы разложения подразделяют на: а) «сухое» сжигание в токе или атмосфере какого-либо газа (кислорода, двуокиси углерода, гелия и др.), в присутствии окислителей и катализаторов или без них, б) «мокрое» сжигание смесями конц. кислот и в) славление с твердыми окислителями и реагентами, ускоряющими разложение. Для восстановительного разложения используют пиролиз в газообразном водороде, нагревание с щелочными и щелочноземельными металлами и др. При мером комбинированного окислительно-восстановительного метода является сжигание в кислородно-водородном пламени. Наиболее эффективны и универсальны способы разложения, сопровождающиеся полной деструкцией органич. вещества. Перечень нек-рых способов разложения с указанием элементов, к определению к-рых они применяются, приведен в табл. 1.

Известно большое число способов разложения, имеющих ограниченное применение (анализ нек-рых классов соединений или отдельных веществ). К ним относятся: разложение металлическим Na в спиртовой среде (Степанов), разложение Na в жидком NH_3 , гидролиз разб. щелочами или кислотами и др. В ряде случаев элемент, напр. галоген, можно определять непосредственным титрованием органич. соединения. Выбор способа разложения зависит от свойств определяемого элемента, анализируемых соединений и от метода окончания анализа. Специфич. особенность Э. а. состоит в том, что большое число элементов м. б. выделено в форме, пригодной для весового определения (окисел, соль, свободный элемент) уже в процессе сжигания в кислороде (воздухе, иногда с добавлением небольших количеств летучих кислот). Весовые определения такого типа не требуют осаждения, фильтрования и др. трудоемких процедур. Они достаточно точны, быстры и широко применяются (гл. обр., в микроанализе). Перечень элементов и форм их определения приведены в табл. 2.

Разложение органич. соединений является наиболее трудной стадией анализа и поэтому в Э. а. практи-

Таблица 1. Основные методы разложения и определяемые элементы в количественном Э. а.

Сухое сжигание					Сплавление с окислителями и др. реагентами	
В кислороде (воздухе), с окислителями и др. реагентами или без них, в трубке, тигле, микромуфеле	в колбе с кислородом	с окислителями (CuO и др.) в инертном газе (гелий, аргон, азот, двуокись углерода)	в кислороде с последующим восстановлением водородом	в кислородно-водородном пламени	Na ₂ O ₂ с добавками (сахар, этиленгликоль, карбонаты и др.)	NaOH, CaO, Na ₂ CO ₃ , K ₂ S ₂ O ₈ и др. в металлич. бомбе или в платиновой посуде
Определяемые элементы						
H, Li, B, C, N, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ge, Se, Br, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, J, La, Ce, Eu, Er, Hf, Ta, W, Re, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, U и др.	³ H, B, C, ¹⁴ C, F, Mg, P, S, ³³ S, Cl, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Se, Br, Cd, J, Ba, Hg и др.	H, C, N, Hg	Ni, Co, Ru, Rh, Pd, Mg, Os, Ir	F, Cl, Br, J, S	B, F, Si, P, Cl, Ge, Se, Br, Te, J, Os и др.	B, N, Si, Ge, металлы
Мокрое сжигание			Восстановление			Пиролиз
Типа Кьельдаля, в колбе, с конц. кислотами (серная, азотная и др.), в присутствии окислителей (H ₂ O ₂ , KMnO ₄ и др.) и других реагентов (Hg, Se, K ₂ SO ₄ , CuSO ₄ и др.)	типа Кариуса, в запаянной трубке, с конц. HNO ₃	с смесями конц. кислот (олеум, H ₂ SO ₄ , H ₂ CrO ₄ , HClO ₄ , HNO ₃ , H ₃ PO ₄ и др.) и окислителей (KMnO ₄ , KJO ₃ , K ₂ S ₂ O ₈ и др.)	металлами (K, Na, Mg, Ca) в стеклянных ампулах или в металлич. бомбах	газообразным водородом	газообразным водородом с последующим окислением и повторным восстановлением	в инертном газе (азот, аргон)
Определяемые элементы						
Be, B, C, Na, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Ge, As, Se, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Ba, Os, Au, Hg, Tl, Bi, U и др.	B, P, S, Cl, As, Se, Br, Sb, Te, J, Ba, Hg	C, Si, P, металлы	N, F, Si, P, S, Cl, Br, J	Cl, Br, J, S	Ru, Rh, Pd, Os, Ir	O

Таблица 2. Весовые формы определения элементов после сжигания органических соединений

Окислы	Сульфаты	Другие соли	Свободные элементы
Be, B, C, Mg, Al, Si, P, S, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ge, Nb, Zr, Mo, Cd, Sn, Sb, La, Br, Eu, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, U и др.	Li, Na, Mg, K, Ca, Sr, Cd, Ba, Pb	Li, Na, P, S, Cl, K, Br, J, Te, Ti	Co*, Ni*, Se*, Ru*, Rh*, Pd, Ag, Te*, Os*, Ir*, Pt, Au, Hg, Bi*

* Элементы, для определения к-рых в свободном состоянии необходимо полученный после сжигания окисел восстановить водородом.

куется использование конечных продуктов разложения вещества, напр. газовых смесей, р-ров плава и др., для определения нескольких элементов в одной навеске. Разработаны методы одновременного определения в одной навеске: а) галогенов, при их совместном присутствии в веществе, б) углерода, водорода и других элементов, в) азота, галогена и металла и т. д. При этом применяется анализ алиquot р-ра, фракционированное поглощение компонентов газовой смеси, последовательное определение различных ионов в р-ре, определение одних ионов в присутствии других и др.

Качественный анализ. Углерод открывают: а) Проклавиванием вещества на платиновом шпатель, по обугливанню (неприменимо к веществам, сгорающим без выделения угля и к летучим соединениям). При этом по цвету пламени иногда можно судить о соотношении C : H. Напр., при C : H = 1 : 1 (напр., ароматич. соединения) — пламя коптящее,

при C : H = 1 : 2 (олефины, циклопарафины и др.) — светящееся, при C : H < 1 : 2 — бесцветное. Если вещество содержит металлы, то по цвету зола можно судить о наличии щелочных, щелочноземельных (белый остаток) или тяжелых металлов (черный или цветной остаток). б) Сожжением вещества (10—50 мг) с окисью меди (в пробирке) или (0,1—1 мг) с продуктом разложения перманганата серебра (в капилляре) — по помутнению р-ра гидроксида бария, в к-рый поступают продукты сжигания. в) По образованию углеродного зеркала при нагревании вещества в запаянном капилляре. Углерод идентифицируют сжиганием зеркала на воздухе. Несгорающий черный налет указывает на присутствие тяжелого металла. г) По образованию CN-иона при нагревании вещества с азидом калия.

Водород открывают гл. обр. в виде воды (см. Акваметрия) после сжигания вещества способами, описанными выше.

Кислород открывают методами колич. определения (наиболее надежно), а также следующими пробами, имеющими ограниченное применение: а) По изменению окраски бензольных р-ров иода от фиолетовой к коричневой, в присутствии кислородосодержащих соединений. б) По специфическому окрашиванию жидкого вещества или р-ра твердого вещества в углеводороде в присутствии роданида железа. в) По способности выделять под из кислот р-ров иодида калия (проба на «активный кислород» применима к хинонам, перекисям, нитрозосоединениям и др.). г) По наличию функциональных групп, содержащих кислород.

А з о т обнаруживают: а) по наличию CN^- -иона, после нагревания с металлич. калием (натрием) — проба Лассеня; б) по наличию NH_3 , после нагревания с натрием, диспергированным в толуоле, или с металлическим магнием; в) по наличию NO_3^- , после нагревания с продуктом разложения перманганата серебра.

С е р у открывают после нагревания с металлич. калием в виде H_2S или после окислительного разложения — в виде SO_4^{2-} .

Основные способы разложения органич. соединений, применяемые в качественном Э. а., и основные открываемые формы (соединения) элементов приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3. Основные способы разложения, применяемые в качественном Э. а.

I. Нагревание с окислителями					
окись меди и др.	продукт разложения перманганата серебра	перекись натрия	озоление в присутствии кислот и окислит. добавок	сожжение в O_2 или в воздухе	сожжение в колбе с кислородом

Открываемые элементы

H, C	H, C, N, P, S, Cl, As, Br, J	N, F, Si, P, S, Cl, As, Br, J, металлы, кроме щелочных	металлы	металлы	B, N, F, Si, P, S, Cl, As, Br, J, металлы

II. Нагревание с металлами

магний, кальций или цинк с добавками нитратов, карбонатов или др.	калий, натрий, литий

Открываемые элементы

N, P, S, Cl, Br, J	N, F, P, S, Cl, Br, J

Таблица 4. Основные открываемые формы (соединения) элементов в качественном Э. а.

Углерод	Водород	Азот	Кислород	Сера
C , CO_2 , CO_3^{2-} , CN^-	H_2O	CN^- , NH_3 , NO_3^-	CO , CO_2 , H_2O	S^{2-} , CNS^- , SO_4^{2-}
Галогены	Вор	Фосфор	Мышьяк	Металлы
F-, Cl-, Br-, J-	BO_3^{3-}	PO_4^{3-}	As, As $^{3-}$, As $^{5-}$, AsO $_4^{3-}$	Me, MeO, Me+

Для качественного обнаружения элементов можно использовать методы, применяемые для количественных определений.

Лит.: Прегль Ф., Количественный органический микроанализ, М.—Л., 1934; Фридрих А., Практика количественного органического микроанализа, М., 1939; Нидерль Д., Нидерль В., Микрометоды количественного органического анализа, М.—Л., 1949; Коршун М. О., Гельман Н. Э., Новые методы элементарного микроанализа, М.—Л., 1949; Вайбель С., Идентификация органических соединений, пер. с англ., М., 1957; Бобранский В., Количественный анализ органических соединений, пер. с польск., М., 1961; Черонис Н., Микро- и полумикрометоды органической химии, пер. с англ., М., 1960; Крешков А. П. [и др.], Практическое руководство по анализу мономерных

и полимерных кремнийорганических соединений, М., 1962; Губен-Вейль, Методы органической химии, т. 2, Методы анализа, [пер. с нем.], 4 изд., М., 1963; Терентьев А. П., Органический анализ, Избр. труды, М., 1966; Belcher R., Godbert A. L., Semi-micro quantitative organic analysis, L., 1954; Pregl-Roth, Quantitative organische Mikroanalyse, 7 Aufl., W., 1958; Steyermark A., Quantitative organic microanalysis, N. Y.—L., 1961; Ingram G., Methods of organic elemental microanalysis, L., 1962; Schneider F. L., Qualitative organic microanalysis, W., 1964; Belcher R., Submicro methods of organic analysis, N. Y., 1966. Н. Э. Гельман.

ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ —

органические соединения, содержащие химич. связь элемент — углерод (к Э. с., как правило, не относят соединения, содержащие простые и кратные связи C—N, C—O, C—S и C-галоген). Свойства и реакции Э. с. коренным образом зависят от характера связи C — элемент (ее прочности, степени полярности и т. д.). По типу связи следует выделить Э. с. переходных металлов и остальных элементов. Для первых характерны делокализованные ковалентные связи с различными ненасыщенными системами, причем в образовании связи участвуют целиком или частично заполненные d-орбиты металла (подробнее см. Дибензол, Карбонилы металлов, Пи-комплексы, Ферроцен, Ценовые соединения).

В Э. с. непереходных металлов, неметаллов и промежуточных по свойствам элементов, как правило, имеются σ -связи элемент — углерод с различной степенью полярности (см. Металлоорганические соединения и статьи, посвященные органич. соединениям Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Zn, Cd, Hg, B, Al, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi).

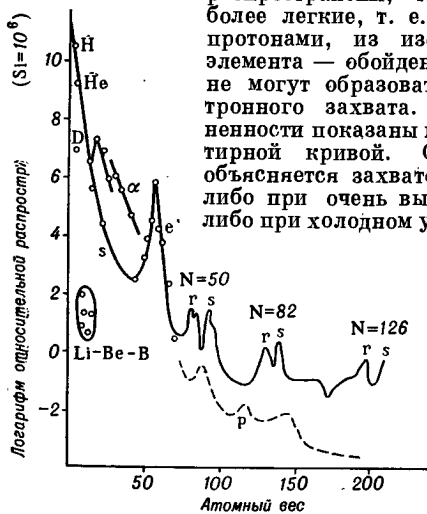
Лит.: Рохов Ю., Херд Д., Льюис Р., Химия металлоорганических соединений, пер. с англ., М., 1963; Методы элементорганической химии, под общ. ред. А. Н. Несмеева и К. А. Кочешкова, М., 1963—65; Химия металлоорганических соединений, под ред. Г. Цейсса, пер. с англ., М., 1964. А. Г. Гинабург.

ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКИЕ — составные части

вещества, построенные из атомов с одинаковыми зарядом ядра и электронными оболочками. Закономерности в свойствах Э. х. даются периодической системой элементов Менделеева. Многие элементы состоят из нескольких изотопов с одинаковыми зарядом ядра и электронными оболочками, но различными атомными весами. Ядра атомов изотопов содержат одинаковое число протонов, но отличаются по числу нейтронов. Распространенность Э. х. в природе выводится из данных геохимии и космохимии и объясняется теорией происхождения Э. х., составляющей раздел ядерной астрофизики.

Общие закономерности космич. распространенности Э. х. в природе представлены на графике Зюсса и Юри (рис.). Наиболее распространены в космосе водород и гелий (на Земле их распространенности мала по причине летучести). В основном распространенность Э. х. в космосе уменьшается с ростом атом. веса, но обнаруживает резкий максимум в группе железа («железный пик») и двойные максимумы вблизи магических чисел нейтронов: 50, 82, 126, к-рые отвечают заполненным ядерным оболочкам. Легкие Э. х., Li, Be, B, лежат гораздо ниже основной кривой, что объясняется разрушением их ядер (выгоранием) при термоядерных реакциях в недрах звезд. Выше основной кривой лежат Э. х., ядра к-рых могут быть построены из целого числа α -частиц (ядер гелия) — C, O, Ne, Mg, Si, S, Ar, Ca, или участвуют в углеродном цикле ядерных реакций в звездах — C, N, O. Все эти закономерности ядерная астрофизика объясняет образованием элементов посредством ядерных реакций в недрах звезд и при звездных взрывах (вспышках сверхновых). Основные ядерные процессы, помеченные на рисунке: гелиевые реакции (α); медленный (s) и быстрый (r) захват нейтронов; образование Э. х. группы железа в условиях, близких к

термодинамическому равновесию ядерных реакций (е). В более детальной теории рассматривается образование и распространенность отдельных нуклидов — разновидностей атомных ядер, т. е. изотопов каждого элемента. Нуклиды с нечетным атомным весом менее распространены, чем четные. Наиболее легкие, т. е. перегруженные протонами, изотопы каждого элемента — обойденные нуклиды — не могут образоваться путем нейтронного захвата. Их распространенности показаны на рисунке пунктирной кривой. Образование их объясняется захватом протонов (р) либо при очень высоких температурах, либо при холодном ускорении частиц



Космическая распространенность Э. х. по Зюссю и Юри.

в неравновесной плазме. В ряде случаев наблюдаются аномалии распространности Э. х. Астрофизики обнаружили peculiarные (необычные) звезды с повышенным содержанием редких земель и Э. х.

группы железа. К ним относятся, в частности, магнитные переменные — звезды с сильными и меняющимися во времени магнитными полями. Молодые звезды отличаются повышенным содержанием лития; исходя из этого построена литиевая шкала возраста звезд. Предполагается, что литий уносится конвективными потоками из атмосферы внутрь звезд, где он разрушается при термоядерных реакциях. Содержание лития в Земле и метеоритах выше, чем в атмосфере Солнца; это объясняют тем, что во время образования солнечной системы Солнце было еще молодой звездой. Того же следует ожидать для дейтерия, бериллия и бора, но прямое определение содержания их в звездах затруднительно.

Практич. доступность того или другого Э. х. определяется не столько его космич. распространенностью, сколько способностью концентрироваться в земных условиях в *геохимических процессах*. Редкими в технике считаются в основном рассеянные Э. х., концентрация к-рых в рудах низка (см. *Редкие элементы, Рассеянные элементы*).

Лит.: Некрасов Б. В., Курс общей химии, 14 изд., М., 1962; Реми Г., Курс неорганической химии, пер. с нем., М., 1963; Полин Г. Л., Общая химия, пер. с англ., М., 1964; Франк-Каменецкий Д. А., Образование химических элементов в недрах звезд, М., 1959; Ядерные процессы в звездах, пер. с англ. и франц., под ред. А. Г. Масевича, М., 1957; Берлидж Дж., Ядерная астрофизика, пер. с англ., М., 1964; Лаврухина А. К., Колесов Г. М.,

Образование химических элементов в космических телах, М., 1962.

Д. А. Франк-Каменецкий.

ЭЛЬТЕКОВА ПРАВИЛО — утверждает, что ненасыщенные спирты с гидроксильной группой у атома углерода, при к-ром имеется двойная связь (см. *Енолы*), нестойки и превращаются в карбонильные соединения (альдегиды или кетоны): $—C=C—OH \rightarrow —CH—C=O$.

Э. п. справедливо лишь для простейших енольных систем. Теперь известны многочисленные относительно стабильные енолы, к-рые находятся в таутомерном равновесии с карбонильными формами (см. *Таутомерия*).

Правило сформулировано в 1887 А. П. Эльтековым и независимо от него в 1890 — Э. Эрленмейером.

Б. Л. Дяткин.

ЭМАЛИ — непрозрачные бесцветные или окрашенные стекла, наплавленные одним или несколькими тонкими слоями на металл. Основными компонентами почти всех Э. являются SiO_2 , B_2O_3 , окислы щелочных и щелочноземельных металлов, некие фториды, а также Al_2O_3 , TiO_2 , окислы свинца, цинка и др. Надежность сцепления эмалевой пленки с металлом зависит от создания переходного слоя, имеющего достаточную прочность сцепления. Для этого в состав Э. вводят сцепляющие вещества, важнейшими из к-рых являются окислы кобальта и никеля.

Э. принято делить на *грунтовые* и *покровные*. Первые наносят обычно на стальные и чугунные изделия в виде промежуточного слоя между металлом и покровным слоем Э. Средние данные о составе грунтовых и покровных Э. для стали приведены

Таблица 1. Составы грунтовых и покровных эмалей

Тип эмали	Состав, вес, %						
	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CoO	Фториды
Грунтовая	50,5	15,7	6,5	14,4	4,9	0,6	5,7
Покровная	47,3	11,0	6,8	7,6	7,6	—	19,7

в табл. 1. Основные свойства Э. (средние значения) приведены в табл. 2.

Из других свойств Э. важными являются их вязкость, поверхностное натяжение и особенно химич. стойкость. Вязкость Э. при темп-рах обжига должна позволять им хорошо растекаться по металлу и создавать эмалевую пленку одинаковой толщины. В среднем вязкость Э. при их оплавлении составляет ок. 4000 пуаз. Поверхностное натяжение Э. при темп-рах, близких к темп-ре обжига, изменяется в пределах 230—340 дин/см. Химич. стойкость эмалевых покрытий приведена в табл. 3.

Для приготовления Э. смесь сырьевых материалов (полевой шпат, песок или кварц, плавиковый шпат, бура, борная к-та, сода, селитра, криолит и др.) сплавляют в печах при 1150—1300° и выливают в воду для грануляции. Гранулы размалывают в шаровых мельницах с водой, глиной и др. материалами для

Таблица 2. Свойства эмалей

Свойство	Среднее значение	Свойство	Среднее значение	Свойство	Среднее значение
Плотность, кг/см ³	2,2—2,5	Модуль упругости, кг/см ²	4800—8300	Теплостойкость, град	500—600
Прочность, кг/мм ² :		Ковэф. Пуассона	0,18—0,30	Уд. электропроводность, 1/ом·см . .	10 ⁻¹³ —10 ⁻¹⁷
на сжатие	5—200	Модуль сдвига, кг/мм ² . .	(2,58—3,06)·10 ⁸	Диэлектрич. проницаемость, ф/м	3,5—6,5
на разрыв	5—10	Уд. теплостойкость, ккал/г·град . .	0,08—0,25	Пробивное напряжение, в/мм	(20—25)·10 ⁻³
на изгиб	5—10	Ковэф. теплопроводности, ккал/м·час·град . .	0,6—1,2		
на ударный изгиб*	1,5—2,0	Ковэф. линейного расширения, 3·10 ⁻⁷ /град	240—360		
Твердость по Моосу	5—7				
Микротвердость, кг/мм ² . .	290—1200				

* кг/мм²

Таблица 3. Химическая стойкость эмалевых покрытий при 100°

Среда	Концентрация, %	Глубина коррозии, мм/год
Соляная к-та ^а	5	0,000487
	10	0,000438
	20	0,000466
Серная к-та ^а	5	0,01968
	20	0,007965
	40	0,003937
Гидроокись натрия	5	1,27
	10	2,690
	20	2,090
Хромовая к-та	Любая	0,05
Азотная к-та ^б	5—50	0,05
Бромистоводородная к-та	Любая	0,05
Муравьиная к-та	Любая	0,05
Молочная к-та	1—30 ^в	0,05
	40—90 ^г	0,05
Монохлоруксусная к-та	Любая	0,5
Щавелевая к-та	Любая	0,05
Фосфорнокислый натрий	1—20 ^д	0,05—0,10
	1—10	0,5—1,25

^а При кипячении. ^б При 100° и 150°. ^в При 150°.^г При 180°. ^д При 60°.

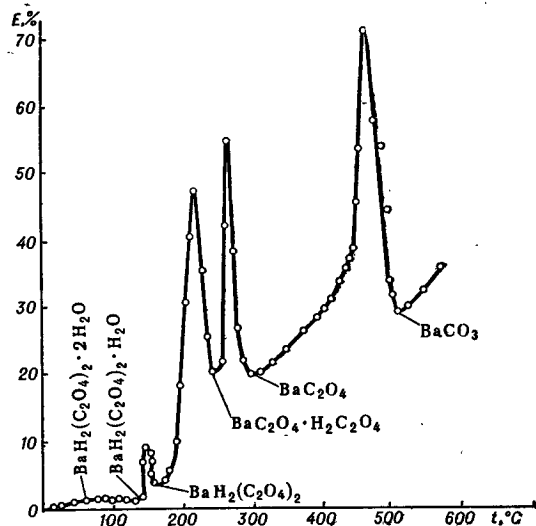
получения устойчивой суспензии мелких частиц Э. т. наз. эмалевого шликера. Металлич. изделия сначала покрывают грунтовым шликером, сушат и обжигают, после чего изделие покрывают шликером покровной эмали в 1—2 слоя с обжигом каждого слоя отдельно. Шликер наносят погружением, обливом, пульверизацией и электростатически. Обжиг проводят в периодически или непрерывно действующих печах; темп-ра обжига грунтовых Э. 750—900°, покровных 850—1050°.

Э. защищают металл от коррозии и придают ему красивый внешний вид. Изделия, покрытые Э., сочетают прочность металла с высокой химич. устойчивостью, твердостью и хорошими термич. и электр. свойствами. Эмалевые покрытия с успехом конкурируют с такими методами защиты металлов, как лужение, меднение, хромирование, никелирование, воронение и лакировка. Э. покрывают в основном черные металлы — чугун и сталь, однако в ряде случаев Э. покрывают медные, алюминиевые и серебряные изделия, а также изделия из различных сплавов. Основными областями применения эмалированных металлов являются пищевая, химич., фармацевтич., электротехнич. и строительная отрасли пром-сти. В последнее время в новых областях техники (реактивные двигатели, аппараты для особо агрессивных сред) широко применяют жароупорные и высококоррозионно стойкие эмалевые покрытия.

Лит.: Технология эмали и эмалирование металлов, под ред. В. В. Варгина, 2 изд., М., 1965; Петерс А., Эмаль, пер. с нем., М., 1958; Шахов Ф. Н., Матяш А. Я., Ж. Всес. хим. о-ва, 1963, 8, № 3, 334; Справочник по производству стекла, под ред. И. И. Китайгородского и С. И. Сильвестровича, т. 1, М., 1963.

ЭМАНАЦИОННЫЙ МЕТОД — метод изучения свойств твердых тел и процессов, происходящих в них, основанный на наблюдении за их эманацией (способностью (см. Эманирование). Всевозможные процессы, протекающие в эманующем веществе, как, напр., переход из одной кристаллич. модификации в другую, резко сказываются на эманующей способности Э. Поэтому измерение величин Э характеризует процессы, происходящие в твердом теле под влиянием внешних условий. Так, изменение эманующей способности при нагревании твердых веществ позволяет изучать процессы дегидратации, полимерных превращений, разложения и образова-

ния новых соединений, а также химич. реакции веществ в твердом состоянии. При этом появление пиков на кривых нагревания, выражающих зависимость E от темп-ры, связывается либо с изменением физич. структуры, либо с химич. превращениями. Э. м., кроме того, был применен для изучения процессов старения и перекристаллизации, изменения уд. поверхности и адсорбционной способности. Широкое распространение Э. м. получил при определении величины поверхности твердых тел. Э. м. может быть применен и к нерадиоактивным веществам. В этом случае необходимо наличие однородно распределенного по всему



исследуемому материалу небольшого количества радиоактивного вещества, являющегося источником эманации.

Для иллюстрации использования метода на рисунке приведена кривая нагревания для кислого оксалата бария $\text{BaH}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержащего в своем составе небольшое количество изотопа радия Ra^{224} . Ход этой кривой свидетельствует о последовательных реакциях разложения, к-рые сопровождаются выделением газообразных продуктов (воды и углекислого газа). Сравнительные анализы образцов, нагретых до той или иной темп-ры, позволили определить их химич. состав для ряда точек графика. зависимости. Кривая нагревания может быть названа в этом случае кривой разложения $\text{BaH}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Лит.: Радиохимия и химия ядерных процессов, под ред. А. Н. Мурина (и др.), Л., 1960; Использование радиоактивности при химических исследованиях, под ред. А. Валь, Н. Боннер, пер. с англ., М., 1954; Хан О., Прикладная радиохимия, М.—Л., 1947.

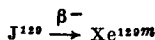
Е. Н. Синотова.

ЭМАНАЦИЯ (радон, нитон), E_m — исторически первое название радиоактивного элемента нулевой группы периодич. системы с $Z=86$. Другое название этого элемента, предложенное Рамзаем, — нитон, не получило широкого распространения. Массовое число наиболее долгоживущего изотопа — радона Rn^{222} ; $T_{1/2}=3,825$ дня. Название этого изотопа присвоено международным комитетом по радиоактивности всему элементу. Другие естественные изотопы эманации — короткоживущие торон Tn и актинон An . Свойства элемента см. Радон. Распад эманации приводит к образованию радиоактивных изотопов таллия, свинца, висмута и полония (т. наз. короткоживущие и долгоживущие радиоактивные осадки эманации). С последними связана радиол. токсичность Э., особенно Rn^{222} .

Лит.: Пермяков В. М., Радиоактивные эманации, М.—Л., 1963.

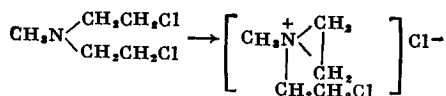
Е. Н. Синотова.

ЭМАНИРОВАНИЕ — выделение эманации из твердых веществ, содержащих изотопы радия. Понятие «Э.» часто распространяется на все случаи выделения радиоактивных благородных газов, образующихся в различных телах в результате распада материнских веществ, напр. ксенона-129 из йода-129, к-рый возникает по схеме:

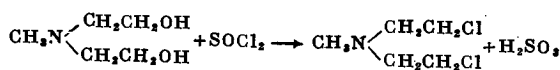


Количественно процесс Э. характеризуется эманацией способностью (Е): отношением количества эманации, выделяющейся из вещества, к общему количеству эманации, образующейся в данном веществе за определенный промежуток времени, т. е. отношением скорости выделения эманации и скорости ее образования в исследуемом образце. Эманующая способность данного твердого вещества зависит от его состава, кристаллич. структуры, уд. поверхности, темп-ры, периода полураспада радиоактивного газа и др. Она складывается из составляющей, обусловленной энергией отдачи, к-рую приобретает атом в результате α-распада материнского изотопа радия, напр. $Ra^{226} \xrightarrow{\alpha} Rn^{222}$ (см. *Атомы отдачи*), и составляющей, обусловленной процессом диффузии атомов эманации, т. е. $E = E_{отд.} + E_{дифф.}$. Величина Е изменяется от 0 до 100%. Определение Е используется при изучении различных вопросов, напр. при установлении геологич. возраста, поисках полезных ископаемых и т. д. (см. *Эманационный метод*). Е. Н. Синотова.

ЭМБИХИН [хлоридрат N-метил-бис-(β-хлорэтил)-амина] $CH_3N(CH_2CH_2Cl)_2 \cdot HCl$, мол. в. 192,52 — бесцветные кристаллы, т. пл. 108—111°; легко растворим в воде, трудно — в большинстве органич. растворителей. При обработке щелочью Э. легко изомеризуется:

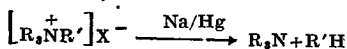


Получают Э. при взаимодействии N-метил-бис-(β-оксипропил)-амина с хлористым тионилем:



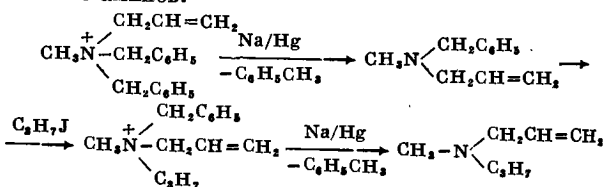
Э. относится к препаратам группы *азотистых ипритов*; был предложен для лечения опухолевых заболеваний кроветворной системы, но в связи с высокой токсичностью вытеснен менее токсичным *новэмбихином* и др. Лит.: Машковский М. Д., *Лекарственные средства*, 4 изд., М., 1960; Golubovic S., Fruton J. S., Bergsman M., *J. Organ. Chem.*, 1946, 11, № 5, 518.

ЭМДЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ — восстановительный разрыв связи C—N в четвертичных солях аммония при действии амальгамы натрия:

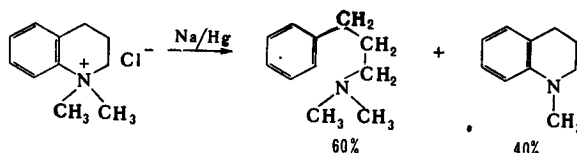


Обычно четвертичную соль в воде или водном спирте перемешивают с избытком 5%-ной амальгамы натрия или расщепляют р-ром щелочного металла в жидком аммиаке (либо сплавом никеля с алюминием). Э. р. происходит особенно легко при наличии кратной связи у соседнего со связью C—N атома углерода; бензильная и 3-фенилаллильная группы отщепляются легче аллильной, что используют в синтезе смешанных тре-

тичных аминов:

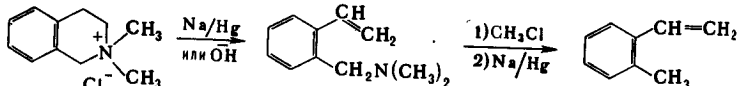


Соли типа хлористого триметилфениламмония практически не расщепляются, однако у аналогичных циклич. соединений разрывается связь между бензольным кольцом и атомом азота:



В условиях расщепления Гофмана такого раскрытия цикла не происходит — элиминируется метильная группа.

Производные тетрагидроизохинолина реагируют с расщеплением кольца как при Э. р., так и при расщеплении по Гофману:

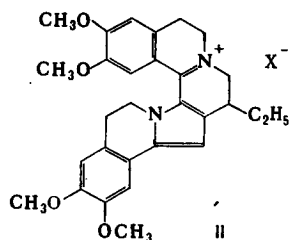
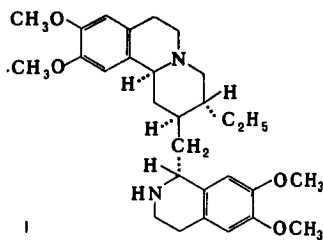


Э. р. является ценным дополнением к широко распространенному методу расщепления четвертичных оснований по Гофману, так как часто приводит к иным результатам, и особенно эффективно используется для установления строения аминов и алкалоидов. Реакцию открыл Н. Эмде в 1909.

Лит.: Серрей А., *Справочник по органическим реакциям*, пер. с англ., М., 1962, с. 283; Houben-Weyl, Bd 11/1, Stuttgart, 1957, S. 973. Н. П. Гамбарян.

ЭМЕТИН $C_{29}H_{40}N_2O_4$, мол. вес 480, 63 — алкалоид, извлекаемый спиртом из рвотного корня (*Cephaelis Ipecacuanha* или *Psychotria Ipecacuanha*) семейства мареновых (Rubiaceae), а также из других видов ипекакуаны, где его содержание составляет 1—2%. Э. (I) — аморфное вещество, т. пл. —74°, $[\alpha]_D = -25,8^\circ$ (C_2H_5OH), —50° ($CHCl_3$); легко растворим в спирте, эфире, ацетоне и хлороформе, менее растворим в бензоле и петролейном эфире, плохо — в воде. Э. —

двухислотное основание, образует соли: дихлоргидрат, т. пл. 235—255°, $[\alpha]_D = +11^\circ$ (вода), дибромгидрат, т. пл. 250—260°, диогидрат, т. пл. 235—238°, N-бензоат, т. пл. 185—186°. Основание Э. дает с сульфомолибденовой к-той зеленовато-желтое, а его хлоргидрат — ярко-зеленое окрашивание. Э. принадлежит к изохинолиновым алкалоидам. При дегидрировании Э. йодом или хлорным железом он образует соли рубреметиния (II), строение Э. подтверждено синтезами.



В виде хлоргидрата Э. используют для лечения амёбной дизентерии и других паразитарных инфекций. Его применяют также как рвотное, а в малых дозах — как отхаркивающее средство. В дозах выше терапевтических Э. — сильный яд, вызывающий паралич сердечной мышцы.

Лит. см. при ст. Хинин.

А. Е. Васильев.

ЭМОДИНЫ — изомерные производные триоксиантрахинона; являются действующим началом многих лекарственных растений слабительного действия; встречаются в них в свободном виде и в форме гликозидов и метиловых эфиров.

ЭМУЛЬГАТОРЫ — вещества, обладающие способностью придавать устойчивость эмульсиям, т. е. являющиеся их стабилизаторами. Действие Э. вызывается тем, что, сосредоточиваясь на поверхности раздела двух жидких фаз, образующих эмульсию, они препятствуют обратному сливанию (коалесценции) капель, возникающих при диспергировании одной жидкости в другой (напр., углеводорода в воде). Имеются две группы Э., механизм действия к-рых совершенно различен. К первой, типичной, наиболее важной группе относятся *поверхностно-активные вещества* (ПАВ), растворимые в обеих фазах эмульсий (или в одной из них), сильно адсорбирующие на границе раздела и понижающие вследствие этого межфазное поверхностное натяжение σ_{12} иногда до очень низких значений. Эффективными Э., устойчиво (в течение длительного времени) стабилизирующими эмульсии уже при относительно небольших концентрациях, являются вышешие длинноцепочечные гомологи ПАВ — жирные и синтетические мыла, структурированные адсорбционные слои к-рых обладают механич. прочностью или повышенной вязкостью. Если такие адсорбционные слои образованы не молекулами поверхностно-активного вещества, а их ионами, то устойчивость эмульсий может быть дополнительно повышена электростатическим (отталкивательным) взаимодействием адсорбированных ионов, к-рое, однако, само по себе сильной стабилизации не вызывает.

От растворимости Э. в той или иной фазе зависит тип образующейся эмульсии; в частности, та фаза, в к-рой Э. преимущественно растворится, становится дисперсионной средой. В соответствии с этим для получения устойчивых эмульсий типа «масло в воде» необходимы гидрофильные Э., хорошо растворимые в воде. Это — мыла одновалентных металлов и жирных к-т, синтетич. ПАВ — алкилсульфонаты, алкиларилсульфонаты и алкилсульфаты этих металлов, а также неионогенные соединения, напр. полиоксиэтиленовые эфиры спиртов или алкилфенолов с достаточно большим числом полярных оксигетероатомных групп в молекуле и др. Сюда же относятся и гораздо менее поверхностно-активные, но образующие особенно прочные адсорбционные оболочки на каплях эмульсий гидрофильные коллоиды большого мол. веса — белки (казеин, альбумин, желатина), углеводы (декстрин), сапонины, танины, соли желчных кислот и др. Особенно эффективно действие мылоподобных Э., если их образовать непосредственно в процессе эмульгирования на поверхности капли — среда, вводя жирную к-ту в масляную фазу, а щелочь — в воду. В этих условиях химич. взаимодействие вызывает сильную турбулизацию поверхности раздела и особенно резкое снижение межфазного натяжения, что в целом облегчает эмульгирование и повышает устойчивость и дисперсность эмульсии. Эмульсии типа «вода в масле» образуют олеофильные (гидрофобные) Э., растворимые в неводных (углеводородных) средах — мыла многовалентных металлов (Ca, Mg, Al и др.) и жирных или нафтеновых к-т, липоиды (лецитин), ланолин, смолы и воска.

Низшие короткоцепочечные водорастворимые гомологи органич. веществ — карбоновые к-ты, спирты, амины и др. — немылообразного характера не обладают заметным эмульгирующим действием. С их помощью, однако, могут быть получены малоустойчивые эмульсии вследствие того, что, будучи хорошо (часто безгранично) растворимыми в воде (и в неводных средах), эти соединения в очень больших концентрациях повышают их взаимную растворимость. В результате объемные молекулярные свойства фаз эмульсий сближаются, величина σ_{12} на их границе снижается и эмульгирование облегчается. Т. обр., действие таких Э. аналогично влиянию повышения темп-ры, к-рое приближает обе фазы к критич. точке их полного взаимного смешения, когда $\sigma_{12} \rightarrow 0$.

Вторую группу Э. составляют твердые высокодисперсные минеральные порошки, частицы к-рых, напр. в водной суспензии, избирательно смачиваясь (см. *Смачивание*) по разным участкам своей поверхности обеими фазами эмульсии, прилипают к межфазной поверхности раздела и бронируют капли дисперсной фазы. При этом также частицы гидрофильных порошков (глины, каолины, бетониты), окислы, карбонаты и сульфаты (CaCO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , BaSO_4 и др.) стабилизируют эмульсии типа «масло в воде». Наоборот, гидрофобные (олеофильные) порошки — сажа, сульфиды тяжелых металлов (PbS , MoS_2 и др.), карбониды (богатые углеродом твердые составные части битумов и сырых нефтей) и др. являются Э. обратных эмульсий «вода в масле».

Лит. см. при ст. Эмульсии, Полукolloиды, Стабилизация дисперсных систем.

А. В. Таубман.

ЭМУЛЬГИРОВАНИЕ — см. Эмульсии.

ЭМУЛЬСИИ — дисперсные системы с жидкой поверхностью раздела между двумя несмешивающимися друг с другом фазами: жидкость 1 (напр., вода) — жидкость 2 (органич. жидкость — «масло»). Т. к. каждая фаза может явиться либо дисперсионной средой, либо дисперсной фазой, то возможно существование Э. двух типов — п р я м ы х Э. типа «масло в воде» (М/В) и о б р а т н ы х Э. типа «вода в масле» (В/М). К Э. можно также отнести системы жидкость — газ; таковы Э. капелек жидкости в газе в виде *аэрозоля* — тумана, или Э. свободных пузырьков газа в жидкости (при большом числе пузырьков они контактируют друг с другом через тонкие жидкие пленки и образуют связанные системы — *пены*). Вследствие полной легкподвижности молекул жидкости и жидких поверхностей раздела капли Э. под действием молекулярных сил принимают сферическую (шарообразную) форму, к-рая, однако, искажается (капли приобретают вид многогранников), когда содержание дисперсной фазы в Э. превышает по объему 74,2% и глобулы начинают касаться друг друга. Такая, т. наз. с п у м о и д н а я (пенообразная), форма Э., когда глобулы разделены очень тонкими прослойками среды, свойственна предельно концентрированным высокоустойчивым Э., наиболее важным для использования в технологии.

Процесс э м у л ь г и р о в а н и я может быть осуществлен двумя методами — диспергированием и конденсацией. Механич. диспергирование одной жидкости в другой достигается перемешиванием мешалками, пропусканием их смеси через узкие зазоры между твердыми поверхностями в т. наз. коллоидных мельницах и т. п. При конденсационном эмульгировании Э. образуются из молекул жидкости, постепенно укрупняющихся сначала в частицы коллоидного размера и далее в более крупные капли в результате одного из следующих процессов: а) конденсации пересыщенного пара в туман; б) пересыщения гомогенного р-ра двух жидкостей вследствие снижения их взаимной растворимости при добавлении к р-ру третьей

жидкости (пример: р-р бензола в этиловом спирте + вода) → эмульсия бензола в водноспиртовой смеси) или при переходе его в двухфазную темп-ру область при охлаждении до темп-ры ниже критической.

Для придания агрегативной устойчивости Э. при обычных и особенно при высоких концентрациях дисперсной фазы необходима их стабилизация, к-рая определяется исключительно эффективностью действия *поверхностно-активных веществ — эмульгаторов*. Т. к. стабилизация всегда сопровождается снижением межфазного поверхностного натяжения σ_{12} и увеличением дисперсности глобул, то вместе с агрегативной повышается и кинетич. устойчивость Э. Именно это и имеет целью процесс гомогенизации Э. (напр., молока), заключающийся в дополнительном энергичном механич. воздействии на готовую Э., что не только повышает ее дисперсность, но делает ее более монодисперсной и тем самым задерживает ее расслаивание (образование «сливок»).

Если величина σ_{12} при больших концентрациях эмульгатора снижается до очень низких значений (порядка долей эрг/см^2), то самопроизвольно образуются бесконечно устойчивые Э. (к ним относятся, напр., технические смазочно-охлаждающие Э., так наз. *эмульсо-лы*).

Гидрофильные растворимые в воде эмульгаторы (напр., олеат натрия, алкилсульфаты, алкилсульфонаты и др.) образуют устойчивые Э. только типа «масло в воде», олеофильные, растворимые в органич. средах (напр., олеат кальция), — только типа «вода в масле». Если посредством химич. реакции, вводя в водную фазу ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} и т. д.), превратить олеат натрия в олеат кальция, то произойдет *обращение фаз Э.*, т. е. переход от типа М/В к типу В/М. Тип и устойчивость Э. зависят также от соотношения объемов фаз. Так, напр., если при данном гидрофильном эмульгаторе объем эмульгируемой (органической) фазы слишком велик по сравнению с объемом дисперсионной среды (воды), то устойчивая эмульсия типа М/В не образуется, а возникает неустойчивая, т. наз. «множественная» Э., в к-рой дисперсная фаза сама является Э., содержащей капли другой фазы. Поэтому во всех случаях целесообразно использовать малые объемы дисперсной фазы, вводя их последовательно при энергичном диспергировании. Именно этот прием постепенного эмульгирования и является основным способом получения высококонцентрированных (предельных) технических Э. (иногда даже с содержанием 99% дисперсной фазы). В таких Э. соприкасающиеся деформированные глобулы малоподвижны, дисперсионная среда существует только в форме тонких пленок между ними, и вся Э. обладает высокой вязкостью и упругостью формы (твердообразна). Аналогичные явления обращения фаз могут происходить в Э., стабилизированных твердыми эмульгаторами. Если в такую трехфазную Э., содержащую, напр., гидрофильный эмульгатор, ввести поверхностно-активное вещество, способное адсорбироваться на его частицах и образовать на их поверхности гидрофобизирующий ее (особенно резко при химич. закреплении адсорбированных молекул) адсорбционный слой, то исходная Э. типа М/В превратится в Э. типа В/М. Обратный случай обращения фаз имеет место в Э. типа В/М, стабилизированных олеофильными эмульгаторами, к-рые при действии гидрофилизующего их поверхностно-активного вещества становятся стабилизаторами прямых Э. В обоих случаях в процессе обращения может произойти разрушение Э. Если подобрать оптимальную концентрацию поверхностно-активного модификатора, то можно избежать обращения фаз и вместе с тем резко повысить устойчивость Э. вследствие более благоприятных условий избира-

тельного смачивания частиц и усиления их прилипания к поверхности раздела фаз.

Технич. значение Э. очень велико. Процессы эмульгирования (а часто и сопутствующие им по условиям технологии последующие процессы деэмульгирования) играют основную роль при мыловарении, при обезвоживании сырых нефтей и очистке нефтяных емкостей и танкеров, в технологии произ-ва пищевых продуктов (сливочного масла, маргарина), при получении битумных (асфальтовых) Э. в дорожном деле, при переработке Э. натурального каучука, получении консистентных смазок, режущих и охлаждающих жидкостей для металлообработки и т. п.

Лит.: Клейтон В., Эмульсии, пер. с англ., М., 1950; Рабинерсон А. И., Проблемы коллоидной химии, Л., 1937; Воюцкий С. С., Курс коллоидной химии, М., 1964; Тонкошуров В. П., Серб-Сербина Н. Н., Смирнова А. М., Основы химического деэмульгирования нефтей, М.—Л., 1946; Козин Н. И., Пищевые эмульсии, М., 1950; Шварц А., Перри Дж., Берч Дж., Поверхностно-активные вещества и моющие средства, пер. с англ., М., 1960; Таубман А. Б., Корецкий А. Ф., ДАН СССР, 1961, 140, № 5, 1128; Таубман А. Б., Никитина С. А., Пригородов В. Н., Коллоидн. ж., 1965, 27, № 2, 291.

ЭМУЛЬСИИ ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ — суспензии

микрокристаллов галогенида серебра (хлористого, бромистого, иодистого или смешанного состава), равномерно распределенные в желатине или др. защитном коллоиде — полимере (поливинилловый спирт, поливинилацетат, синтетич. смолы, нитроцеллюлоза, альбумин, цинн, агар-агар и др.); применяющийся в произ-ве кинофотоматериалов (пленки, пластинки, бумага) и материалов для регистрации ядерных излучений и космич. частиц.

Микрокристаллы галогенида серебра («зерна») имеют различную внешнюю конфигурацию; их кристаллич. строение соответствует правильной системе кубич. решетки с центрированными гранями. Средние размеры микрокристаллов галогенида серебра различных типов Э. ф. изменяются от 0,03 мк (липпмановские эмульсии) до 2—3 мк (рентгеновские и наиболее светочувствительные негативные Э. ф.). В мелкозернистых «тонкослойных» кинопленках средний размер микрокристаллов составляет: для позитивных 0,2—0,3 мк, для негативных 0,3—0,5 мк. С увеличением размера микрокристаллов их светочувствительность возрастает; относительная светочувствительность Э. ф. современного ассортимента изменяется в широких пределах от 1 до 10^7 .

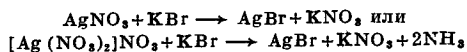
Э. ф. различаются также: по типу фотокиноматериалов — фотокиноплёночные, фотобумажные, фотопластиночные; по галогенидному составу — бромосеребряные, хлоросеребряные, иодосеребряные или смешанного состава; условиями кристаллизации (при избытке ионов брома или серебра, с различной закономерностью изменения концентрации этих ионов); условиями получения фотографич. изображения — с проявлением (химическим, физическим), с видимым почернением; ассортиментному назначению и фотопказателям — светочувствительности, коэфф. контрастности, широте, разрешающей способности, гранулярности и др.

Синтез (приготовление) галогенидосеребряных Э. ф. имеет две стадии: физическое, или первое созревание, и химическое, или второе созревание. В стадии первого созревания протекает гл. обр. кристаллизационный процесс возникновения и последующего формирования микрокристаллов галогенида серебра Э. ф., происходящий за счет растворения мелких и роста крупных микрокристаллов (по В. Оствальду), а также в результате коалесценции и последующей перекристаллизации. В стадии второго созревания протекают гл. обр. хемосорбционные процессы на поверхности сформированных в первом созревании микрокристаллов галогенида серебра с фотографически активными

микропримесями желатины, гл. обр. с восстановителями и серусодержащими соединениями (тиосульфатом натрия, тиозинамином и др.), в результате чего образуются центры светочувствительности — **п р и м е с н ы е ц е н т р ы** (см. *Сенсибилизация химическая*). Серусодержащие соединения оказывают, кроме того, травящее действие на поверхность микрокристаллов, обнажая центры светочувствительности, образовавшиеся в первом созревании. Все сырье для синтеза Э. ф. должно быть химически чистым, особое значение при этом имеет *желатина*.

Синтез Э. ф. производится в аппаратуре периодического или непрерывного действия и состоит из следующих главнейших операций: подготовки и дозировки сырья, эмульсификации (сливания р-ров солей серебра и галогенидов), первого созревания, переходных стадий от первого созревания ко второму (студенения, измельчения и промывки или отделения осадка галогенида серебра и последующего диспергирования его в новом р-ре желатины), второго созревания, студенения готовой эмульсии, расфасовки ее и хранения до передачи на подготовку к поливу.

Различают безаммиачные (в т. ч. кислые) и аммиачные методы синтеза Э. ф.:



Образование твердой фазы галогенида серебра Э. ф. происходит в присутствии желатины. Эмульсификация и первое созревание являются определяющими стадиями для достижения желаемых конечных показателей Э. ф. В процессе первого созревания Э. ф. выдерживается при перемешивании в течение 10—60 мин. при 35—80°. После этого для перехода от первого созревания ко второму в полученную после промывки или после диспергирования в р-ре желатины Э. ф. вводят различные «добавки» второго созревания (сенсибилизирующие, стабилизирующие, регулирующие концентрации электролитов и др.) и ее подвергают химич. созреванию путем выдерживания при перемешивании в течение 2—3 час. при 40—50°. В результате на поверхности микрокристаллов галогенида серебра или близко от нее, в местах выхода *дислокаций*, образуются центры светочувствительности (примесные центры): включения коллоидного, металлического и сернистого серебра или металлич. золота, платины и др. благородных металлов в фотографически активном (аморфном) состоянии (см. *Сенсибилизация химическая*). От условий изготовления Э. ф. зависят ее гранулометрич. характеристики, гранулярность, уровни светочувствительности, разрешающей способности и контрастности. После второго созревания эмульсию стабилизируют органич. стабилизаторами, обрабатывают антисептиками, студеят, измельчают и хранят при 4—6° до подготовки к поливу на подложку (см. *Фотографические светочувствительные материалы*).

Лит.: Чибисов К. В., Основные проблемы химии фотографических эмульсий, М., 1962; Зеликман В. Л., Левин С. М., Основы синтеза и полива фотографических эмульсий, М., 1960; Яликот К. С., Теория фотографических процессов, М., 1960; Mees C. E. K., The theory of the photographic process, N.-Y., 1954. Б. Л. Зеликман.

ЭМУЛЬСИН — ферментный препарат горького миндаля, содержащий смесь нескольких ферментов, главным из к-рых является β-глюкозидаза (см. *Гликозидазы*), гидролитически расщепляющая β-глюкозидные связи. Под влиянием совокупности ферментов, содержащихся в Э. горького миндаля, гликозид *амигдалин* расщепляется до глюкозы, бензальдегида и HCN.

Э. наз. неочищенные ферментные препараты, содержащие смесь β-глюкозидаз, независимо от источника их получения, а также все частично очищенные смеси ферментов, получаемые из растений, животных, микро-

организмов, напр. инвертазу дрожжей — Э. дрожжей, и т. д.

Лит.: The carbohydrates. Chemistry, biochemistry, physiology, ed. W. Pigman, N. Y., 1957; Mitchell F., Chemie der Zucker und Polysaccharide, Lpz., 1956. Л. И. Линевиц.

ЭНАНТ — см. *Полиамидные волокна*.

ЭНАНТОВЫЙ АЛЬДЕГИД (гептиловый альдегид, гепталь, энантал) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHO}$, мол. в. 114,9 — бесцветная жидкость с резким запахом; т. пл. —45°; т. кип. 155°, 42—43°/10 мм; d_4^{20} 0,8520; n_D^{20} 1,4125.

Э. а. трудно растворим в воде, растворим в спирте, очень хорошо — в эфире. В небольших количествах встречается в нек-рых эфирных маслах, а также в обезжиренном молоке (до 0,23 мг/л), к-рому придает характерный «масляный» привкус, и в нек-рых мягких сырах. Э. а. дает функциональные производные по карбонильной группе с гидразинами, семикарбазидами и т. д. Окисляется HNO_3 , KMnO_4 и др. в энантовую к-ту, восстанавливается в *гептиловый спирт*.

Синтетически Э. а. получают пиролизом касторового масла при пониженном давлении, а также *рицинолеиновой кислоты* или ее эфира. Э. а. можно выделить также из остатков после перегонки свиных масел. Э. а. в незначительных количествах применяют в парфюмерии (при разбавлении он имеет цветочный запах), но гл. обр. для синтеза душистых веществ, напр. *амилкоричного альдегида*, метилового эфира *гептикарбоновой кислоты* и др., широко применяемых в парфюмерии и в пищевой пром-сти.

Лит. см. при ст. *Фенилэтиловый спирт*. Б. Кулаков.

ЭНГЛЕРА ГРАДУСЫ — градусы условной вязкости. Число Э. г. — отношение времени истечения (в сек) 200 см³ испытуемой жидкости ко времени истечения (в сек) 200 см³ воды при 20° С. Определением условной вязкости (ВУ) широко пользуются для установления вязкости различных нефтепродуктов, лакокрасочных материалов и других. В Советском Союзе условную вязкость выражают в °ВУ, что равнозначно °Е, т. е. градусам Энглера. Переход от Э. г., т. е. от °ВУ, к абсолютной вязкости или к кинематич. вязкости см. в ст. *Вязкость*.

ЭНДО — см. *Экзо-, эндо-*.

ЭНДОКСАН — см. *Циклофосфан*.

ЭНДОТЕРМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ — химич. реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты. Примером Э. р. может служить протекающее при высокой темп-ре образование окиси азота из азота и кислорода: $\text{N}_2 + \text{O}_2 + 43 \text{ ккал} = 2\text{NO}$. К Э. р. принадлежат также реакции восстановления металлов из руд, *фотосинтез* в растениях, происходящий за счет энергии поглощаемого солнечного света. К Э. р. относятся и все реакции разложения молекул на свободные атомы.

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ — средняя избыточная энергия молекул, вступающих в акт реакции. Э. а. равна разности средней энергии активированных комплексов и средней энергии исходных молекул при темп-ре реакции (см. *Переходного состояния метод*). Она мало отличается от Э. а. при 0°С, т. е. разности минимальной энергии активированного комплекса и энергии исходных молекул при 0°К. Э. а. обычно рассчитывают не на 1 активированный комплекс, а на 1 моль активированных комплексов и выражают в единицах *кал/моль* или *ккал/моль* (термохимич. калория = 4,184 дж по определению).

Физич. природа Э. а. была разъяснена Ф. Лондоном (1928) на основе приближенного квантово-механич. метода расчета энергии многоэлектронных систем, называемого методом валентных связей (см. *Квантовая химия*). Потенциальный барьер, препятствующий акту реакции, создается взаимным отталкиванием химически не соединенных атомов; это отталкивание является обменным эффектом, т. е. обусловлено тожде-

ственностью электронов, как и взаимное притяжение атомов, соединенных химич. связями.

Теоретич. вычисление Δ а. на основе квантовой механики в настоящее время осуществимо лишь для наиболее простых систем и в приближениях, не дающих достаточной точности. Δ а. находят из опытных данных по зависимости константы скорости реакции k от темп-ры T на основании ур-ния Аррениуса:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (1)$$

где E — Δ а., R — газовая постоянная. Вывод ур-ния (1) для газовых реакций и реакций в растворе — см. *Переходного состояния метод*. В пределах точности измерений скоростей реакций зависимость E от T не обнаруживается, поэтому интегральная форма ур-ния Аррениуса:

$$k = A e^{-E/RT} \quad (2)$$

эквивалентна ур-нию (1); здесь A — постоянная, наз. предэкспоненциальным, или частотным, фактором. Для нахождения E строят график в координатах $\log_{10} k$, $1/T$, тогда тангенс угла наклона получаемой прямой равен $-E/R \ln 10$, причем $R \ln 10 = 4,576$ кал/моль·град. Из значений k_1 и k_2 констант скорости при двух темп-рах T_1 и T_2 , E вычисляется с помощью ур-ния:

$$E = \frac{4,576 T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log_{10} \frac{k_2}{k_1} \quad (3)$$

Δ а. можно приближенно определить и по величине k при одной темп-ре, т. к. постоянная A в ур-нии (2) для различных реакций одного и того же порядка в большинстве случаев не сильно отличается; кроме того, A может быть оценена теоретически по методу переходного состояния. При этом благоприятно то обстоятельство, что значительная ошибка в A или k приводит к сравнительно небольшой ошибке в E , напр. при $T = 500^\circ \text{K}$ изменение A или k в 10 раз изменяет E лишь на 2,3 кал/моль.

Для простых (т. е. одностадийных) обратимых реакций Δ а. реакции в прямом направлении E_+ и Δ а. реакции в обратном направлении E_- связаны ур-нием:

$$E_+ - E_- = \Delta U \quad (4)$$

где ΔU — изменение внутренней энергии при реакции (см. *Кинетика химическая*). Значения Δ а. экзотермич. направления реакции (т. е. меньшей из двух величин E_+ и E_-) для реакций химически насыщенных молекул обычно лежат в пределах от 20 до 60 кал/моль, а для реакций с участием атомов или свободных радикалов — в пределах от 0 до 15 кал/моль. Δ а. эндотермич. направления реакции, согласно ур-нию (4), больше Δ а. экзотермич. направления на величину ΔU .

Скорость r сложных реакций, как гомогенных, так и гетерогенных, в ряде случаев описывается ур-ниями вида:

$$r = k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots \quad (5)$$

где c_1 , c_2 и т. д. — концентрации исходных веществ и продуктов реакции; показатели степени n_1 , n_2 и т. д. могут быть не только целыми положительными числами, как в случае простых реакций, но также дробными и отрицательными. Зависимость k в ур-нии (5) от темп-ры обычно подчиняется ур-нию (2), что позволяет вычислить E . Физич. смысл получаемой величины может быть установлен на основе механизма реакции, приводящего к кинетич. ур-нию (5). Напр., из предполагаемого механизма реакции



следует, что $k = K_1 k_2$, где K_1 — константа равновесия стадии 1): $2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$, а k_2 — константа скорости стадии 2): $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ (см. *Тримолекулярные реакции*).

Так как K_1 пропорциональна $e^{-\Delta U_1/RT}$, а k_2 пропорциональна $e^{-E_2/RT}$, то k пропорциональна $e^{-(\Delta U_1 + E_2)/RT}$, т. е. $E = \Delta U_1 + E_2$. Наблюдаемое на опыте замедление реакции (6) при повышении темп-ры объясняется тем, что ΔU_1 отрицательно и по абсолютной величине больше E_2 , в результате чего E отрицательна.

Если скорость обратимой сложной реакции может быть представлена как разность скорости в прямом направлении r_+ и скорости в обратном направлении r_- , каждая из к-рых выражается ур-нием вида (5), то из ур-ния для отношения r_+/r_- , приведенного в статье *стехиометрическое число*, нетрудно получить, что

$$E_+ - E_- = \frac{1}{\bar{\nu}} \Delta U \quad (7)$$

где $\bar{\nu}$ — среднее стехиометрическое число реакции.

В случае гетерогенной каталитич. реакции, скорость к-рой как функция объемных концентраций c_1 , c_2 и т. д. описывается ур-нием вида (5), величину E , вычисленную по изменению k с темп-рой, называют кажущейся Δ а., в отличие от истинной Δ а., к-рая определяется темп-рой зависимостью скорости реакции при постоянных поверхностных, а не объемных концентрациях. Постоянным количествам веществ на поверхности соответствуют равновесные концентрации в объеме, растущие с темп-рой пропорционально $e^{-\epsilon_1/RT}$, $e^{-\epsilon_2/RT}$ и т. д., где ϵ_1 , ϵ_2 и т. д. — энергии адсорбции. Поэтому, если скорость установления адсорбционного равновесия велика по сравнению со скоростью реакции на поверхности, то истинная Δ а. может быть найдена из кажущейся с помощью ур-ния:

$$E_{\text{ист.}} = E_{\text{каж.}} + n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots \quad (8)$$

Приведенная формулировка предполагает, что все исходные вещества вступают в реакцию из адсорбированного состояния, в противном случае ур-ние (8) должно быть изменено; напр., если реакция происходит при ударе молекулы первого вещества об адсорбированную молекулу второго вещества, то коэфф. при ϵ_1 будет не n_1 , а $(n_1 - 1)$.

Лит.: Семенов Н. Н., О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, 2 изд., М., 1958 [Приложение 2]; Бейсон С., Основы химической кинетики, пер. с англ., М., 1964, гл. XII, § 18. М. И. Темкин.

ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ — энергия, необходимая для разложения при 0°K одного моля кристалла на изолированные частицы (выбранные в качестве основных при построении решетки), находящиеся в бесконечном удалении друг от друга. Δ к. р. слабо зависит от темп-ры и в термодинамич. расчетах может быть ориентировочно отнесена к стандартным условиям (298°K). Δ к. р. характеризует величину связей между частицами в кристалле; ее величиной в значительной степени определяются такие свойства кристаллов, как прочность, твердость, темп-ра плавления, концентрация равновесных дефектов и т. д.

Абсолютное значение Δ к. р. зависит от выбора основного состояния частиц, из к-рых строится решетка кристалла (молекулы, атомы, ионы). Для молекулярных, ковалентных и металлич. кристаллов в качестве основного принимается состояние нейтральных молекул и атомов в разреженном паре, а энергия ионных решеток чаще отсчитывается от уровня, соответствующего состоянию разреженного пара положительных и отрицательных ионов. Если U_0 и U_a — значения потенциальной энергии ионной решетки, отсчитанные, соответственно, относительно уровня ионов и нейтральных атомов, то, в частности, для кристаллов с одновалентными ионами связь между соответствующими значениями Δ к. р. ($-U_0$ и $-U_a$) определяется как

$$-U_0 = -U_a + I - \mathcal{E}_e \quad (1)$$

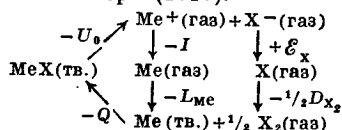
где $\mathcal{E}_e$ — сродство неметалла к электрону, а I — энергия ионизации атома металла.

В таблице 1 представлены нек-рые типичные значения $\mathcal{E}$ к. р. для кристаллов с различным типом связей.

Таблица 1

Тип кристалла	Пример	Энергия кристаллич. решетки — U_0 , ккал/моль
Ионный	NaCl LiF	153 216
С гомеоплярной связью	Алмаз SiC	170 299
Металлический	Na Fe	26 94
Молекулярный	Ag CH ₄	1,8 2,4
С водородными связями	H ₂ O (лед) HF	12 7

Если пар, образующийся в результате сублимации, состоит из тех же частиц (атомов или молекул), что и сам кристалл, то $\mathcal{E}$ к. р. совпадает с теплотой сублимации кристалла. Энергию ионной решетки — U экспериментально можно определить лишь по данным косвенных измерений, используя различные термодимич. циклы. Наиболее удачным из них признан цикл Борна — Габера (1919).



В первой стадии цикла моль кристалла MeX разрушается на газообразные ионы Me^+ и X^- , в результате чего энергия системы возрастает на величину, равную $\mathcal{E}$ к. р. ($-U_0$). Затем нейтрализуются ионы Me^+ и X^- ; при этом присоединение электронов к ионам Me^+ приводит к уменьшению энергии системы на величину, равную энергии ионизации I , а отрыв электронов от ионов X^- связан с ее увеличением на $\mathcal{E}_x$ (сродство X к электрону). Далее проводится конденсация паров Me и образование двухатомных молекул X_2 из атомов X; эти два процесса уменьшают энергию системы на величину, равную сумме L_{Me} (теплота сублимации Me) и $1/2 D_{\text{X}_2}$ (D_{X_2} — энергия диссоциации X_2). На последней стадии твердый Me соединяется с молекулами газа X_2 с образованием моля кристалла MeX; в этом процессе энергия системы уменьшается на величину, равную теплоте образования Q . Т. к. суммарное изменение энергии по циклу должно быть равным нулю (закон Гесса), то

$$-U_0 = L_{\text{Me}} + I + 1/2 D_{\text{X}_2} - \mathcal{E}_x + Q \quad (2)$$

Точность определений энергии ионных решеток — U_0 с помощью (2) в настоящее время ограничивается точностью измерений сродства неметаллов к электрону $\mathcal{E}_x$.

Сопоставление теоретически вычисленных значений $\mathcal{E}$ к. р. с экспериментальными является методом проверки моделей, принятых для описания природы связей в твердом теле. В связи с этим $\mathcal{E}$ к. р. является важным объектом теоретич. исследований. Однако успешные вычисления были проведены лишь для наиболее простых объектов, таких, как одновалентные металлы, галогениды металлов и гидриды, благородные газы в твердом состоянии. Вычисление $\mathcal{E}$ к. р. гомеоплярных кристаллов связано с большими трудностями. При расчете энергии ионной решетки — U_0 довольно хорошие результаты дает классич. приближение, предложенное Борном (1923 г.). Здесь принимается, что кристалл состоит из положительных и отрицательных ионов, взаимодействующих друг с дру-

гом по закону Кулона. Наряду с этим было также принято, что между ионами действуют силы отталкивания, изменяющиеся обратно пропорционально 9-й степени расстояния. В этом случае потенциальная энергия взаимодействия для каждой пары ионов должна иметь вид:

$$U_{ij} = \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^m} \quad (3)$$

где Z_i и Z_j — валентность катиона и аниона; b и m — постоянные; r_{ij} — расстояние между двумя ионами i и j . Суммирование (3) по всем парам ионов, после замены r_{ij} расстоянием R между ближайшими ионами в кристалле, приводит к выражению полной $\mathcal{E}$ к. р. ионного кристалла (где N — число Авогадро):

$$-U = N \left(\frac{Z_i Z_j e^2 A}{R} - \frac{B}{R^m} \right) \quad (4)$$

а равновесное значение $\mathcal{E}$ к. р. — U_0 , определенное из условия минимума (4), имеет вид:

$$-U_0 = \frac{Z_i Z_j e^2 N A}{R_0} \left(1 - \frac{1}{m} \right) \quad (5)$$

где R_0 — расстояние между ближайшими ионами в равновесной решетке. Множитель A в (4) и (5), обычно называемый постоянной Маделунга, представляет собой знакопеременный числовой ряд; его величина определяется только геометрией решетки кристалла. Значения A для нек-рых ионных решеток приведены в таблице 2.

Таблица 2

Структура	A	Структура	A
Хлористый натрий	1,747558	Цинковая обманка	1,6381
Хлористый цезий	1,762670	Бюртцит	1,641

Более точное квантово-механич. рассмотрение сил отталкивания, к-рые обусловлены перекрыванием заполненных электронных оболочек, приводит к экспоненциальной зависимости этих сил от R .

При особо точных вычислениях — U_0 следует учитывать также остаточную энергию ковалентной связи, поляризацию возникающих ионов и энергию нулевых колебаний. Степень ионности связи в кристалле может быть оценена экспериментально при помощи дифракции рентгеновских лучей. Энергия нулевых колебаний может быть вычислена, если известна характеристич. темп-ра θ кристалла.

Вклад поляризационной составляющей оценивается так же, как и при вычислении энергии молекулярных кристаллов (см. ниже).

Вклады различных видов энергии в $\mathcal{E}$ к. р. NaCl показаны в таблице 3.

Таблица 3

Вклады в $\mathcal{E}$ к. р.	$\mathcal{E}$ /на одну ячейку NaCl
Электростатич. энергия	+8,92
Энергия поляризации	+0,13
Энергия отталкивания	-1,03
Нулевая колебательная энергия	-0,08
Полная $\mathcal{E}$ к. р. (вычисленная)	+7,94
Полная $\mathcal{E}$ к. р. (экспериментальная)	+7,98

По А. Ф. Капустинскому, $\mathcal{E}$ к. р. любого ионного кристалла может быть приближенно вычислена, если известны радиусы ионов в кристалле (по Гольдшмиду) и число ионов в молекуле химич. соединения, т. е.

$$-U_0 = 287,2 \frac{Z_a Z_k \epsilon_n}{r_a + r_k} \left(1 + \frac{0,345}{r_a + r_k} \right) \quad (6)$$

где Σn — сумма числа катионов и числа анионов, входящих в состав химич. молекулы соли (напр., для NaCl $\Sigma n = 2$), а r_a и r_k — радиусы аниона и катиона.

Энергия молекулярной решетки может быть оценена, исходя из потенциала вида:

$$-U(R) = -\frac{A}{R^s} + be^{-R/S} + E_0 \quad (7)$$

Первый член в (7) выражает энергию ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействия, второй, как и в случае ионных решеток, — отталкивание перекрывающихся заполненных электронных оболочек и третий — энергию нулевых колебаний. Значения $-U_0$, вычисленные согласно (7), удовлетворительно согласуются с измеренными значениями теплот сублимации.

Ориентировочный расчет Э. к. р. щелочных металлов можно произвести, пользуясь приближенной ионной моделью, согласно к-рой связь в металле осуществляется вследствие кулоновского притяжения ионов и электронов, равномерно распределенных между ионами. Расчет кулоновского взаимодействия в рамках этой модели проводится как и в случае ионного кристалла. С другой стороны, силы притяжения уравниваются силами отталкивания, к-рые в основном обусловлены движением электронов электронного газа. В этом случае энергия металлич. кристалла, равная энергии разложения его на ионы и электроны, определяется как:

$$-U_0 = \frac{Ae^2 N}{r_0} = \frac{550}{r_0} \quad (8)$$

где e — заряд электрона; постоянная Маделунга $A=1,74$; N — число Авогадро; r_0 — равновесный атомный радиус металла, определенный из условия минимума энергии; при $Z=1$, $r_0=2,62 \frac{\gamma}{A}$, где γ — структурный множитель, принимаемый для щелочных металлов равным 1,3.

Связь между экспериментально определяемыми значениями теплот сублимации L и значениями $-U_0$, рассчитанными из (8), дается выражением: $L = -U_0 - I$, где I — энергия ионизации. Выражение (8) дает значения L , довольно близкие к экспериментальным.

В более точных вычислениях Э. к. р. металлов следует учитывать наличие квантово-механич. эффектов обмена и корреляции, к-рые уже в случае Cu и Ag оказались очень большими. Общего метода оценки этих эффектов в настоящее время не существует.

Расчеты Э. к. р. для кристаллов с водородными связями даже в простейших случаях (H_2O лед) приводят к значениям, существенно отличающимся от экспериментальных.

Лит.: Зейтц Ф., Современная теория твердого тела, пер. с англ., М.—Л., 1949; Жданов Г. С., Физика твердого тела, М., 1962; Мелвин-Хьюз Э. А., Физическая химия, кн. 1, М., 1962; Бокий Г. Б., Введение в кристаллохимию, М., 1954; Коулсон Э., Валентность, пер. с англ., М., 1965; Киттель Г., Введение в физику твердого тела, пер. с англ., М., 1963. Л. А. Андреев.

ЭНОЛАЗА — см. Енолаза.

ЭНТАЛЬПИЯ — термодинамич. функция, равная сумме внутренней энергии и произведения объема на давление. Ее можно относить к любому количеству вещества. В химич. термодинамике относится обычно к одному молю вещества и обозначается через H , так что $H = U + pv$, где U — внутренняя энергия. Эта функция часто наз. также теплосодержанием.

Абсолютная величина Э. какого-нибудь данного вещества (как и внутренняя энергия его) не может быть определена в настоящее время вследствие невозможности определения значения $H_0 = U_0$ при $0^\circ K$. На основе экспериментальных данных определяется лишь изменение энтальпии ΔH рассматриваемого ве-

щества при изменении условий существования его или ΔH рассматриваемой системы при протекании в ней какой-нибудь химич. реакции или при фазовом переходе. Т. к. Э. является функцией состояния, то все изменения ее зависят только от начального и конечного состояний и не зависят от пути перехода. Поэтому во всех случаях $\Delta H = H_{кон.} - H_{исх.}$, где индексы «кон.» и «исх.» означают конечное и исходное состояния этой системы в данном процессе. Положительное значение ΔH означает поглощение теплоты в ходе процесса.

Изменение энтальпии ΔH данного вещества при нагревании его в интервале темп-р от T_1 до T_2 при постоянном давлении (и при отсутствии фазовых переходов в этом интервале) определяется равенством

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT, \text{ где } C_p \text{ — изобарная теплоемкость этого}$$

вещества.

Широкое применение рассматриваемой функции объясняется, в частности, тем, что изменением Э. определяются тепловые эффекты различных процессов при протекании их при постоянном давлении. Сюда относятся тепловые эффекты химических реакций и фазовых переходов, в частности теплоты образования, теплоты сгорания, теплоты атомизации, теплоты испарения и др.

Лит. см. при ст. Термодинамика химическая.

В. А. Киреев.

ЭНТЕРОКИНАЗА (энтеропептидаза) — протеолитич. фермент из слизистой кишечника; гидролизует пептидные связи. Изoelectр. точка Э. лежит ок. рН 4, его химич. свойства изучены мало. Э. — гликопротеид, в состав углеводной компоненты к-рого входят фукоза, манноза, галактоза, глюкозамин и галактозамин. Содержание углеводов в Э. достигает 30%. Функция Э. в организме связана с ее способностью превращать трипсиноген в трипсин. Роль Э. состоит в ускорении начальной стадии активации трипсиногена. Определение Э. позволяет судить о функциональном состоянии слизистой оболочки двенадцатиперстной и тощей кишки.

Описан способ получения высокоочищенной Э. из дуоденального сока свиней, основанный на фракционировании сульфатом аммония и органич. растворителями.

Лит.: Yamashina I., Arkiv kemi, 1956, 9, № 3, 225.

В. М. Степанов.

ЭНТРОПИЯ (в термодинамике) — такая функция (S) состояния системы, изменение к-рой (ΔS) в обратимом изотермич. процессе перехода теплоты в количестве Q кал равно приведенной теплоте процесса

$$\Delta S = Q/T$$

Напр., изменение Э. при плавлении равно теплоте плавления $\Delta H_{пл.}$, деленной на темп-ру плавления: $\Delta S_{пл.} = \Delta H_{пл.}/T$. Для обратимого изотермич. перехода бесконечно малого количества тепла δQ изменение Э. $dS = \delta Q/T$. Отсюда изменение Э. при нагревании ве-

$$\text{щества от } T_1 \text{ до } T_2 \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT. \text{ Э. выражается в}$$

кал/град или в дж/град и в химич. термодинамике относится обычно к одному молю соединения или к одному грамм-атому элемента.

При независимых переменных U и V (внутренняя энергия и объем) или H и P (энтальпия и давление) Э. является *характеристической функцией*. В изолированных системах (U и V постоянны) при необратимых процессах Э. системы возрастает, $dS > 0$, при обратимых — не изменяется, $dS = 0$. Равновесие в таких системах отвечает максимальному (для данных условий) значению Э.

Соотношения, вытекающие из первого и второго законов термодинамики, не дают возможности определить абс. величину Δ данного вещества или системы, но только изменение Δ в процессе. Однако согласно *Планка постулату* можно принять, что Δ правильно образованного кристалла индивидуального вещества при 0°K равна нулю ($S_0=0$). Такое допущение не вносит ощутимого искажения в результаты расчета изменения Δ при обычных химич. реакциях и фазовых переходах, т. к. игнорируемые при этом составляющие Δ (зависящие от спина атомных ядер и от изотопного состава элементов) не претерпевают в этих процессах существенного изменения.

Используя постулат Планка, можно определить, как принято говорить, абсолютную Δ данного вещества при требуемой темп-ре на основе калориметрич. определений, во-первых, *теплоемкости* этого вещества (от темп-р, близких к 0°K , до требуемой темп-ры) и, во-вторых, теплот фазовых переходов (полиморфных превращений, плавления и испарения), если таковые имеют место в этом интервале темп-р. Рисунок на примере кислорода O_2 иллюстрирует наблюдаемые при этом соотношения.

Больцман показал, что Δ связана с термодинамич. вероятностью системы W равенством $S = k \ln W$, где k — *Больцмана постоянная*. Из этого соотношения следует, в частности, что всякое уменьшение упорядоченности расположения частиц в данной системе вызывает увеличение Δ .

При всяком процессе, происходящем под влиянием движения частиц, — расширение газа при уменьшении давления, термич. расширение тел, плавление, испарение, десорбция, диссоциация молекул на свободные атомы и проч., Δ возрастает.

На основе соотношения Больцмана получили развитие методы *статистической термодинамики*, дающие возможность расчета Δ веществ в газообразном состоянии на основе данных о строении молекул и спектров. Пока эти возможности ограничены лишь несложными молекулами. Результаты таких расчетов в значительном числе случаев оказались в очень хорошем согласии с результатами, полученными на основе калориметрич. определений, что послужило надежным подтверждением правильности обоих методов. В тех же случаях, когда было установлено расхождение между ними, оно оказалось связанным с особенностями внутреннего строения — наличием стесненных форм внутреннего вращения — и в дальнейшем эти расхождения были использованы для определения энергетич. барьеров такого вращения. Применение новой расчетной техники облегчило использование статистич. методов определения Δ и в настоящее время большая часть новых значений Δ (в особенности для высоких темп-р) получается именно этим путем.

Статистич. термодинамика показывает, что Δ газа можно рассматривать как сумму составляющих, относящихся к различным формам движения молекулы в целом и движения частиц, содержащихся в молекуле. Их можно сгруппировать по характеру движения частиц на следующие составляющие: Δ поступательного движения молекул $S_{\text{пост.}}$, Δ вращательного движения молекул $S_{\text{вр.}}$, Δ вращательного движения атомов и атомных групп, составляющих молекулу (Δ внутреннего вращения), $S_{\text{вн. вр.}}$, Δ колебательного движения атомов и атомных групп в молекуле $S_{\text{кол.}}$ и Δ движения электронов $S_{\text{эл.}}$. Таким образом, $S = S_{\text{пост.}} + S_{\text{вр.}} + S_{\text{вн. вр.}} + S_{\text{кол.}} + S_{\text{эл.}}$.

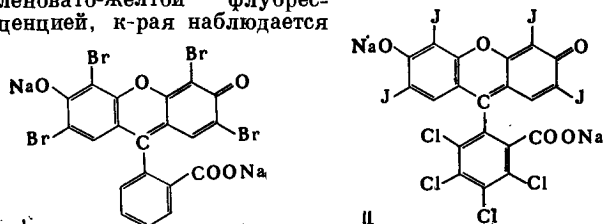
Некоторые из этих составляющих являются суммой более частных составляющих. Так, $S_{\text{кол.}}$ складывается из составляющих, относящихся к различным видам колебаний атомов и атомных групп. Каждая из этих форм движения и, в частности, каждый из этих видов колебаний усиливаются с повышением темп-ры и это приводит к возрастанию соответствующих составляющих Δ , но характер этих изменений неодинаков для разных форм движения.

Накопление большого фонда данных о значениях Δ разных веществ в широком интервале темп-р и в особенности для $298,15^\circ \text{K}$ дало возможность выявить закономерности в различии их, связанные с тем или другим различием в химич. составе и строении веществ. Это открыло новый путь расчета Δ разных веществ, основанный на использовании химич. подобия веществ. Результаты расчета Δ по нек-рым из относящихся сюда методам получили хорошее подтверждение при последующих экспериментальных определениях.

Δ является величиной, весьма чувствительной к строению. Так, для двух изомерных октанов — *n*-октана и 2,2,3,3-тетраметилбутана — в жидком состоянии S_{298}° равна соответственно 86,23 и 65,89 кал/град·моль. Разность этих чисел равна 20,34, что почти в 2,5 превосходит разность между значениями S_{298}° для жидких *n*-гептана и *n*-октана (78,58 и 86,23 в тех же единицах).

Лит. см. при ст. *Термодинамика химическая*. В. А. Киреев.

ЭОЗИНЫ — группа различных галогенопроизводных флуоресцеина — одного из *ксантеновых красителей*. Все Δ — кислотные красители. Для крашения шерсти и шелка их применяют теперь редко; широко используют для окраски биологич. препаратов. Динатриевая соль тетрабромфлуоресцеина, известная под названием эозина (I), хорошо растворима в воде, труднее в спирте; (I) обладает зеленовато-желтой флуоресценцией, к-рая наблюдается



при обычном освещении. Известны его этиловый и метиловый эфиры. Такую же структуру имеет динатриевая соль тетраоксифлуоресцеина, названная *эритрозин*ом. Краситель этот также хорошо растворим в воде, хуже — в спирте. Очень ярким красителем этой группы является *бенгал* (II). Введение в молекулу флуоресцеина атомов галогена приводит к углублению цвета и уменьшению флуоресценции; батохромный эффект пода больше, чем у брома.

Лит.: Коган И. М., *Химия красителей*, 3 изд., М., 1956, с. 300; Венкатараман К., *Химия синтетических красителей*, пер. с англ., т. 2, Л., 1957, с. 857; Сонп Н. J., *Biological stains*, Baltimore, 1961, с. 175. О. Ф. Гинзбург.

ЭПИ — приставка в названиях нек-рых химич. соединений; применяется далеко не в однозначном смысле. Так, в химии углеводов она указывает на изменение конфигурации атома углерода, находящегося в моносахаридах непосредственно рядом с альдегидной или кетонной группой (см. *Эпимеризация*, *Эпимеры*). В других органич. соединениях приставка Δ иногда служит для обозначения родственных незначительно различающихся единений. Так, эпихлоргидрин, $\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$ можно считать продук-

том дегидратации монохлоргидрина глицерина, $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$.

В названиях минералов приставка Э. служит в одних случаях для обозначения отличия в форме кристаллов или оптич. свойств при одинаковом составе (напр., эпидидимит, $\text{BaNaHSi}_3\text{O}_9$), в других употребляется в противоположном смысле — для отличительного обозначения изоморфных минералов.

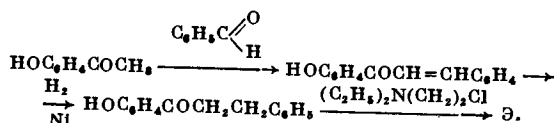
ЭПИАНДРОСТЕРОН

(изоандростерон, 5 α -андростанол-3 β -он-17) $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_2$, мол. в. 290,45 — андрогенный гормон, C_{19} -он-эпимер андростерона, кристаллы; т. пл. 176—177° (из уксусной к-ты с эфиром); $[\alpha]_D^{20} = +87,5^\circ$ (в спирте). Растворимость Э., характерные реакции и количественное определение см. Андростерон.

Э. получают гидрированием дегидроэпиандростерона в метаноле в присутствии палладиевых катализаторов, окислением ацетата холестерина или ситостанола хромовым ангидридом в уксусной к-те, а также из мочи — гидролизом ее с последующим извлечением органич. растворителями. Андрогенная активность Э. в 6—7 раз ниже андростерона.

Лит.: Физер Л., Физер М., Стероиды, пер. с англ., М., 1964; см. также лит. при ст. Андрогенные гормоны и Гормоны.

ЭПИЛИН [цитрат n -(β -диэтиламиноэтокси)-фенилфетилкетона] $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5$, мол. вес 517,58 — белый кристаллический порошок, т. пл. 117—119°, растворим в воде, мало растворим в спирте, нерастворим в эфире. Качественно Э. определяют посредством спиртового р-ра динитрофенилгидразина, с к-рым Э. окрашивается в вишнево-фиолетовый цвет. Для количественного определения водный р-р Э. титруют 0,1 н. р-ром NaOH в присутствии фенолфталеина. Э. может быть получен след. образом:



Э. применяют для лечения болезней волосистых половых голов.

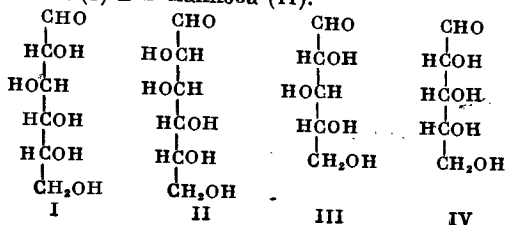
Лит.: Эпилин в терапии дерматомикозов волосистой части головы, М., 1961.

ЭПИМЕРИЗАЦИЯ — процесс изменения пространственного расположения групп у асимметрич. атома углерода, расположенного непосредственно у альдегидной или кетонной группы моносахаридов. При Э. из моносахарида образуется его эпимер. Э. происходит под влиянием щелочей и специфич. ферментов; в нек-рых случаях Э. может идти и под влиянием кислот.

Лит. см. при ст. Эпимеры.

Л. И. Ливневич.

ЭПИМЕРЫ — стереоизомерные моносахариды, отличающиеся только пространственным расположением групп у асимметрич. атома углерода, расположенного непосредственно у альдегидной группы альдоз или кетонной группы. кетоз. Так, напр., Э. является D-глюкоза (I) и D-манноза (II).



В ряду альдоз эпимерными являются след. пары моносахаридов: эритроза — треоза, рибоза — арабиноза, ксилоза — ликсоза, аллоза — альтроза, глюкоза — манноза, гулоза — идоза, галактоза — таллоза.

Понятие «Э.» распространяют также на стереоизомерные моносахариды, к-рые отличаются конфигурацией только у одного асимметрич. атома углерода, указывая цифрой, у какого именно углерода различно положение группы. Так, напр., перечисленные выше пары Э. являются 2-эпимерами, а D-ксилоза (III) и D-рибоза (IV) — 3-эпимерами. Процесс взаимного превращения 2-эпимеров происходит при действии на моносахариды щелочей (см. Эпимеризация) и специфич. ферментов.

Лит.: The carbohydrates. Chemistry, biochemistry, physiology, ed. W. Pigman, N. Y., 1957; S t a n e k J. [a. o.], The monosaccharides, Prague, 1963.

Л. И. Ливневич.

ЭПИХЛОРИДРИН (3-хлор-1,2-эпоксипропан, α -эпихлоргидрин, хлорметилоксиран) $\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$,

мол. в. 92,52 — бесцветная подвижная жидкость с раздражающим хлороформоподобным запахом; т. пл. —25,6°, т. кип. 116,41°, 30—32°/10 мм; d_4^{20} 1,18066;

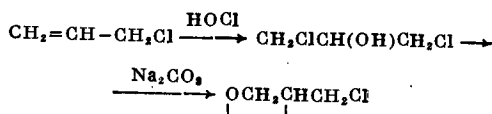
n_D^{20} 1,43805. Скрытая теплота испарения 9060 кал/моль (при т. кип.); теплота сгорания 4524,4 кал/г. Азеотроп с водой содержит 75% Э. и кипит при 88°. Э. представляет собой рацемич. смесь равных количеств d- и l-изомеров; l-Э. т. кип. 92—93°/360 мм; $[\alpha]_D^{20} = -25,6^\circ$; при перегонке под обычным давлением переходит в рацемат. Э. смешивается с большинством органич. растворителей; вязкость 1,03 сантипуаз (25°); давление пара 13,0 мм (20°), поверхностное натяжение 37,0 дин/см (20°).

Известен также β -эпихлоргидрин (2-хлор-1,3-эпоксипропан) $\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{O}$, т. кип. 132—134°; β -изомер более устойчив; он менее изучен и не нашел применения.

Э. — очень реакционноспособное вещество. При действии Na или его амальгамы на Э. образуется аллиловый спирт. HJ восстанавливает в хлорпропан; водой при 100° гидратируется в монохлоргидрин глицерина $\text{CH}_2\text{ClCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, из к-рого действием щелочи получают глицерин. HCl присоединяется к Э. с образованием α , γ -дихлоргидрина глицерина $\text{CH}_2\text{ClCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$. Из Э. и ацетата калия получается ацетат эпихлоридинового спирта $\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{OCOSH}_2$; из Э.

и KCN аналогично получают β , γ -эпоксипропанитрил $\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{CN}$.

Э. получают из хлористого аллила через 1,3-дихлоргидрин глицерина:



Э. используют как полупродукт синтеза производных глицерина и эпихлоридинового спирта, к-рые применяют как растворители, полупродукты для синтеза красителей и как поверхностно-активные вещества. Кроме того, Э. служит для произ-ва смол эпоксидных.

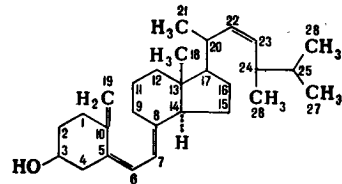
Э. ядовит, пары его вызывают раздражение слизистых оболочек дыхательных путей; проникают и через кожу. Предельно допустимая концентрация паров в воздухе 0,001 мг/л.

Лит.: Kirk, v. 5, 2 ed., N. Y., 1965, p. 318—21.

С. Н. Буренко.

ЭРБИЙ (Erbium) Er — химич. элемент с п. н. 68, относится к лантанидам.

ЭРГОКАЛЬЦИФЕРОЛ [витамин D₂, 9,10-секо-Δ 5(6)-цис, 7,10(19),22-эргостатетраен-ол-3β] C₂₈H₄₄O, мол. в. 396,67 — бес-



цветные кристаллы; т. пл. 120—121° (из CH₃OH или ацетона);

λ_{макс.} 265 мμ; [α]_D²⁰ = +106,25° (спирт), +88,75° (эфир). Э.

растворим в органич. растворителях и жирах, нерастворим в воде. Э. устойчив к действию к-т и щелочей, при нагревании до 125° в глубоком вакууме может сублимироваться, почти не разлагаясь; при 160—180° разлагается с образованием пиро- и изопирокальциферола. Кислород воздуха быстро разрушает водные эмульсии Э.; растительные масла замедляют разложение Э. в присутствии воздуха. Э. легко образует сложные эфиры, напр. ацетат, т. пл. 86°, 3,5-динитробензоат, т. пл. 148—149° и др.

Колориметрич. и спектрофотометрич. методы определения Э. основаны на цветной реакции с SbCl₃ в хлороформе (максимум поглощения при 500 мμ) и с *дизлоргидрином глицерина* (максимум поглощения при 625 мμ).

Определение Э. в сложных смесях и продуктах питания производят после предварительного отделения от мешающих соединений с помощью *хроматографии* на различных адсорбентах. Для определения Э. широко используют биологич. методы, основанные на измерении способности исследуемого препарата предотвращать развитие рахита у крысят, находящихся на специальной диете.

Промышленное получение Э. основано на фотоизомеризации *эргостерина*, получаемого из дрожжей или мицелия грибов. Фотоизомеризацию осуществляют облучением р-ров эргостерина в спирте, эфире, растительных маслах или др. органич. растворителях УФ-лучами с длиной волны 273—310 мμ; выход Э. 30—70%. Э. выделяют из реакционной смеси в виде 3,5-динитробензола с последующим омылением и кристаллизацией.

Э. — один из витаминов группы D, к-рые регулируют обмен кальция в организме. В отсутствие или при недостаточном поступлении витамина D в организм детей нарушается всасывание кальция в кишечнике и его отложение в костях, что ведет к развитию рахита. Молекулярный механизм действия витамина D еще окончательно не изучен, однако можно предполагать, что он играет важную роль в проницаемости клеточных мембран для ионов Са.

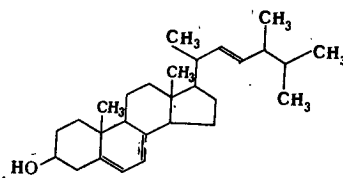
Минимальная суточная потребность в витамине D принята для детей 500—1000 МЕ, для взрослых 1000 МЕ (1 международная единица — МЕ — равна 0,025 мкг Э.). Препараты витамина D применяют для лечения и профилактики рахита. Кроме того, этот витамин применяют в массивных дозах при лечении туберкулезной волчанки, рака легкого и нек-рых других заболеваний. Витамин D₂ в больших дозах, существенно превышающих физиологич. потребность, оказывает на организм токсич. действие, выражающееся в стойком нарушении функции почек и ряда других органов, в связи с чем назначение и применение витамина D требует большой осторожности и врачебного контроля.

Лит.: Березовский В. М., Химия витаминов, М., 1959; Татьяна И. А. Р., Производство витамина D, М., 1943; Витаминные ресурсы и их использование, сб. 1, М., 1951; Труфанов А. В., Биохимия и физиология витаминов и антивитаминов, М., 1959. В. Б. Спиричев.

ЭРГОСТЕРИН (эргостатриен-5,7,22-ол-3β; 2,4-метилхolestатриен-5,7,22-ол-3β, провитамин D₂) C₂₈H₄₄O, мол. в. 396,66 — призматич. кристаллы, т. пл. 165°

(из спирта); [α]_D = −128,7° (в хлороформе), λ_{макс.} 260,271,282 (ε 11900) и 293,5 мμ. Э. нерастворим в воде, растворим в спирте (нагретом до кипения), эфире, хлороформе и бензоле.

Э. — весьма реакционноспособное соединение: при освещении в присутствии эозина димеризуется; присоединяет кислород, озон, сернистый ангидрид; с малеиновым ангидридом образует аддукт; с надкислотами, хромовой к-той и др. окислителями дает эргостадииен-7,22-три-ол-3β,5α,6α или его



производные. Ацетатом двухвалентной ртути Э. дегидрируется, образуя дегидро-Э. Циклогексаном (в присутствии изопропилата алюминия) Э. очень быстро окисляется в эргостерон (*Оппенауэра реакция*). При действии на Э. хлористого водорода в хлороформе происходит перемещение двойных связей с образованием изомеров Э.: В₁—5α-эргостатриен-8,14,22-ола-3β, т. пл. 136°, [α]_D = −41°, λ = 250 мμ (ε 18000); В₂—5α-эргостатриен-6,8(14),22-ола-3β, т. пл. 124°, [α]_D = −101°, λ 252 мμ (ε 23400); В₃—5α-эргостатриен-7,14,22-ол-3β, т. пл. 139°, [α]_D = −238°, λ 242 мμ (ε 9900). Из дегидро-Э. получают эргостерин D—5α-эргостатриен-7,9(11),22-ол-3β, т. пл. 167°, [α]_D = +25°, λ 242 мμ (ε 19000).

Для качественного и количественного определения применяют цветные реакции, напр. реакцию Э. Чугаева; при этом образуются окрашенные продукты. Э. — основной стерин дрожжей, грибов и плесеней — получают из щелочных гидролизатов пекарских дрожжей или мицелия грибов, используемых при производстве антибиотиков; впервые выделен из спорыньи (1889).

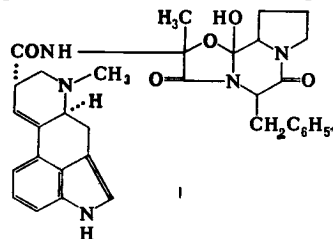
Э. применяют в основном при получении *эргокальциферола* (витамина D₂), образующегося при облучении р-ров Э. ультрафиолетовым светом, а также при получении *прогестерона*.

Лит.: Назаров И. Н., Бергельсон Л. Д., Химия стероидных гормонов, М., 1955; Фишер Л., Фишер М., Стероиды, пер. с англ., М., 1964; Velluz L. (е. а.), Bull. soc. chim. France, 1955, № 2, 205, № 10, 1341.

Г. М. Кабатский.

ЭРГОТАМИН C₃₃H₃₅N₅O₅, мол. вес 581,68 — один из *алкалоидов спорыньи* (*Secale cornutum*, зимующей формы гриба *Claviceps purpurea* Tulaseu, сем. Нуро-стеаеае, паразитирующего на ржи и других злаках. Э. (I) — кристаллы, т. пл. 212—214°;

[α]_D = −160° (CHCl₃), −13° (пиридин); Э. растворим в органич. растворителях, нерастворим в воде; всегда кристаллизуется в виде сольватов, напр. из водного ацетона. Э. — слабое однокислотное основание, образует соли: хлоргидрат, т. пл. 212°, бромгидрат, т. пл. 213°, сульфат, т. пл. 205°, этансульфонат, т. пл. 207°, тартрат (2CH₃OH), т. пл. 203° (все плавятся с разложением). По своему строению Э. — амид лизергиновой к-ты и сложного дикетопиперазинового полипептида, состоящего из α-оксиалина, L-фенилаланина и L-пролина. При щелочном гидролизе Э. образуются две последние аминокислоты, а также пировиноградная и лизергиновая кислоты. Строение Э. подтверждено синтезом. Физиологич. действие Э. такое же, как и других *алкалоидов спорыньи*. В виде тартрата Э. применяют в медицине для усиления и учащения ритмических сокращений матки и повышения ее тонуса.



Лит. см. при ст. Хинин.

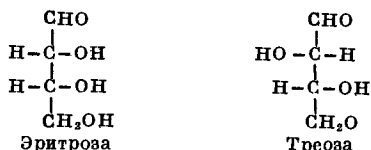
А. Е. Васильев.

ЭРИНИТ (нитропентон, тетранитрат пентаэритрита) $C(CH_2ONO_2)_4$, мол. вес 316,14 — белый кристаллич. порошок, т. пл. 140—141°; d_4^{20} 1,773, нерастворим в воде, плохо растворим в спирте, легче — в эфире и ацетоне. Э. получают нитрованием пентаэритрита смесью азотной и серной к-т. С алкилмагнийбромидами в эфире (с последующим разложением продукта реакции водой) Э. образует N,N-диалкилгидроксил-амины. Э. применяют для предупреждения приступов стенокардии.

Лит.: Саркисянц С. А., Мед. пром-сть, 1960, № 11, 7; Машковский М. Д., Лекарственные средства. (Дополнение к изданию 1960 г.), М., 1964. Г. М. Воробина.

ЭРИТРИТ — простейший четырехатомный спирт $HOCH_2[CH(OH)]_2CH_2OH$, см. Многоатомные спирты и Пентаэритрит.

ЭРИТРО — приставка для обозначения конфигурации соединений, содержащих два соседних асимметричных атома углерода, связанных с неодинаково расположенными заместителями (как в случае эритрозы). Конфигурация эритро-соединений отлична от конфигурации соединений типа треозы (см. Трео), у н-рых заместители при обоих асимметричных атомах расположены в одной и той же последовательности. Для эритро-соединений характерна разная «зеркальная» конфигурация оптич. центров, напоминающая мезовинную к-ту. Примером соединений эритро-ряда может служить эфедрин. (См. также Диастерео-изомеры).



Я. Ф. Комиссаров.

ЭРИТРОЗА — моносахарид, содержащий четырехуглеродную цепь, в к-ром гидроксильные группы занимают *цис*-положение, см. Эритро. Существуют оптически активные формы Э. и их рацемат.

Э. — один из двух представителей группы *тетроз*, эимер тетрозы. Кетоза, изомерная Э., наз. *эритролозо*; подробнее см. Тетрозы. Л. И. Ливенчик.

ЭРИТРОКУРОИН — см. Гемоглобины.

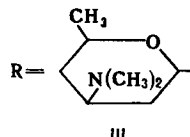
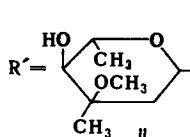
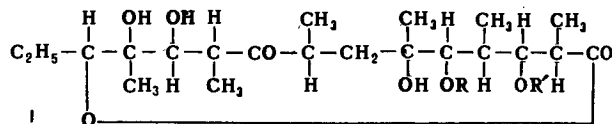
ЭРИТРОМИЦИН (клитидин) — один из антибиотиков важной группы антибиотиков-макролидов; он плавится при 135—140°, затем затвердевает и вновь плавится при 190—193°; $[\alpha]_D = -73,5^\circ$ (в метаколе). Насыщенный водный р-р содержит 2 мг/мл Э. Растворимость Э. в воде уменьшается при повышении темп-ры; он умеренно растворим в эфире, дихлорэтано, низших сложных эфирах, хорошо растворим в спиртах, ацетоне и хлороформе. Э. — слабое основание (pK_a 8,6) и образует растворимые в воде соли с многими кислотами. В кристаллич. состоянии Э. устойчив в течение нескольких лет, а в нейтральном водном р-ре, в зависимости от темп-ры, — от нескольких месяцев до нескольких дней. Интервал pH, в к-ром Э. достаточно устойчив в р-ре, 3,5—7,5.

Э. (I) представляет собой гликозид, содержащий два углеводных остатка — кладинозу (3-С-метил-3-О-метил-2,6-дидезокси-1-рибо-гексозу) (II) и дезозамин [3-диметиламино-3,4,6-тридезокси-Д-глюко- (или галакто)-гексозу] (III), и агликон эритронолид, характерный для макролидов 14-членный полигидроксильный лактон.

Э. получают ферментацией *Streptomyces erythreus*, подщелачиванием культурального фильтрата до pH 9,8, экстракцией (напр., хлороформом), переводом в водную фазу при pH 4,5—5,0 и повторным переводом в органич. растворитель. Окончательную очистку Э., а также индивидуализацию сопутствующих ему род-

ственных антибиотиков Э. (В) и Э(С) осуществляют с помощью противоточного распределения или хроматографии.

По антибактериальному спектру Э. сходен с пенициллином, подавляя гл. обр. грамположительные бак-

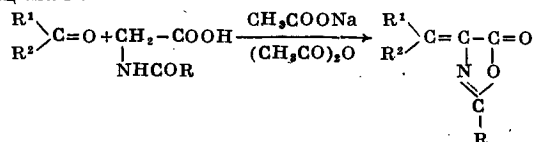


терий. Вместе с тем он активен и против нек-рых граммотрицательных бактерий, риккетсий, крупных вирусов и простейших. Существенно, что в клинич. условиях резистентность микроорганизмов к Э. развивается довольно медленно; кроме того, Э. бывает активен в отношении микробов, выработавших устойчивость к пенициллину, тетрациклам и др. В сочетании с низкой токсичностью это делает Э. ценным химиотерапевтич. средством против значительного числа заболеваний (дифтерии, стафилококковых, стрептококковых и пневмококковых инфекций и т. д.). Э.(В) имеет т. пл. 198°, $[\alpha]_D = -78^\circ$ (в спирте); Э(С) — т. пл. 124—125°. Э(В) отличается от Э., помимо, лишь отсутствием гидроксила при C_{12} ; у Э.(С) несколько модифицирован остаток кладинозы.

Лит.: Шемьякин М. М. [и др.], Химия антибиотиков, т. 1, М., 1961, с. 616; Вегу М., Quart. Revs, 1963, 17, № 4, 343; Selmer W. D., J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, № 8, 1797. Ю. А. Берлин.

ЭРЛЕНМЕЙЕРА ПРАВИЛО — то же, что Эльтс-кова правило.

ЭРЛЕНМЕЙЕРА — ПЛЁХЛА РЕАКЦИЯ — получение ненасыщенных оксазолонов (азлактонов) взаимодействием карбонильных соединений с N-ацилглицинами:



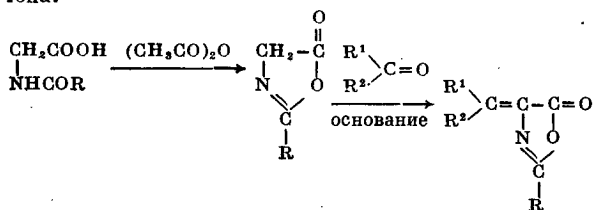
Как карбонильный компонент в Э.—П. р. чаще всего используют ароматич., а также гетероциклич., реже алифатич. альдегиды, иногда кетоны, для реакции пригодны также ацетали. Обычно метиленовым компонентом в Э.—П. р. являются *гиппуровая кислота* ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$) или ее замещенные в ядре, реже другие ацилглицины. Вместо уксусного ангидрида иногда применяют другие ангидриды карбоновых к-т. В качестве катализаторов, кроме CH_3COONa , можно использовать третичные амины, ацетат свинца, поташ, соду и нек-рые кислые агенты: ацетат бора, серную к-ту, комплекс серного ангидрида с диметилформамидом.

Карбонильным компонентом в Э.—П. р. могут быть и производные кислот:

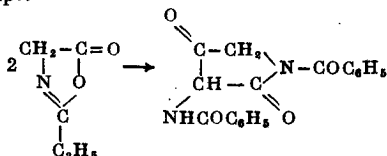


При Э.—П. р. за счет дегидратации ацилглицина промежуточно образуется азлактон с незамещенными

водородами метиленовой группы. Конечный продукт образуется в результате конденсации карбонильного соединения с активной метиленовой группой азлактона:



Промежуточно образующиеся малоустойчивые насыщенные оксазолы часто вступают в побочные реакции, напр.:



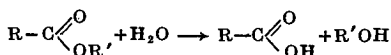
Иногда удобно осуществлять Э.—П. р. постадийно, с выделением насыщенного оксазона.

Получающиеся при Э.—П. р. оксазолы используются в синтезе разнообразных органич. соединений (пептидов, кетокислот, арилуксусных кислот и др.).

Э.—П. р. открыта И. Плехом в 1883; обстоятельно изучена Э. Эрленмейером начиная с 1893.

Лит.: Серрей А., Справочник по органическим реакциям, пер. с англ., М., 1962, с. 285; Корнфорт Дж., в кн.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 5, М., 1961, с. 272; Лурье С. И., Чаман Е. С., в кн.: Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 9, М., 1959, с. 163; Filler R., в кн.: Advances in heterocyclic chemistry, ed. A. R. Katritzky, v. 4, N. Y.—L., 1965, p. 76.

ЭСТЕРАЗЫ — устаревшее название ферментов, катализирующих гидролиз эфиров карбоновых к-т:



По современной номенклатуре и классификации ферментов эта группа ферментов носит название гидролазы эфиров карбоновых к-т (шифр 3.1.1). К Э. относятся сравнительно большое число ферментов, различающихся субстратной специфичностью. Обширную группу составляют Э., катализирующие гидролиз эфиров карбоновых к-т и алифатич. спиртов (алиэстеразы). Эти Э. обладают широкой специфичностью. Не очень высокой специфичностью характеризуются также т. наз. арилэстеразы, катализирующие гидролиз эфиров карбоновых к-т и фенолов (в т. ч. замещенных фенолов).

К Э. более узкой специфичности относятся липазы, глицератазы и некие другие ферменты, ускоряющие гидролиз эфиров строго определенного строения (напр., эфиров стеролов, витамина А и т. п.).

Многие из исследованных Э. содержат в активном центре гидроксильную группу серина, а также имидазольный остаток гистидина, образующий с ОН-группой серина водородную связь. Механизм каталитич. действия таких Э. состоит в первоначальном образовании высокореакционноспособного комплекса фермент — субстрат, отщеплении от комплекса молекулы спирта с образованием ацилированного по ОН-группе серина фермента и последующего гидролиза ацил-Э. с выделением карбоновой к-ты и регенерацией Э.

Э. широко распространены в мире животных, растений и микроорганизмов.

Лит.: The enzymes, ed. P. D. Boyer, v. 7, 2 ed., N. Y. 1963. В. А. Яковлев.

ЭСТРАДИОЛ [эстратриен-1,3,5(10)-дио-3,17β] $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$, мол. в. 272,4 — призматические кристаллы

(из 80%-ного спирта); т. пл. 176—178°; $[\alpha]_D^{20} = +81^\circ$ (в спирте); почти не растворим в воде, растворим в спирте, ацетоне, диоксане, водных р-рах едких щелочей.

С конц. H_2SO_4 Э. дает сильную флуоресценцию; со спиртовым р-ром кремневольтфрамовой к-ты — виннокрасное окрашивание. При действии на щелочной р-р Э. бензоилхлорида образуется 3-бензоат Э., окисляющийся CrO_3 в бензоат эстрона.

Э. — один из природных эстрогенных гормонов, обладающий наивысшей физиологич. активностью; длительность действия Э. непродолжительна из-за быстрой инактивации в организме. Эфиры Э. действуют значительно дольше.

Получают Э. восстановлением эстрона натрием (в спирте), LiAlH_4 , NaBH_4 или каталитич. гидрированием. От образующегося иногда 17α-эпимера Э. отделяют в виде труднорастворимых дигидрида или комплекса с мочевиной. Последний легко разлагается при обработке горячей водой.

3-Бензоат Э. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_3$, мол. в. 376,5 — бесцветный кристаллич. порошок; т. пл. 195°, $[\alpha]_D^{20} = +60^\circ$ (в диоксане); нерастворим в воде, растворим в спирте, ацетоне, диоксане, плохо растворим в эфире, частично растворим в растительных маслах; служит международным стандартом для эстрогенных веществ с длительным действием; продолжительность активности после однократного введения 2—3 дня.

Дигидрионат Э., $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4$, мол. в. 384,3 — бесцветный кристаллич. порошок; т. пл. 104—105°; длительность эстрогенного действия до 10 дней.

Этинилэстрадиол (17α-этинилэстрадиол-3,17β) $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$, мол. в. 296,4; т. пл. 182—184°; $[\alpha]_D^{20} = +3,5^\circ$ (в диоксане); получают из эстрона действием ацетиленида калия или натрия. Введение этинильного радикала обеспечивает устойчивость соединения при прохождении через желудочно-кишечный тракт и печень, поэтому может применяться в виде таблеток; один из наиболее сильных эстрогенов (в 20 раз активнее диэтилэстрадиола и в 250 — синэстрола).

Лит. см. при ст. Эстрогенные гормоны.

Г. М. Кадатский.

ЭСТРИОЛ [эстратриен-1,3,5(10)-триол-3,16α,17β] $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_3$, мол. в. 288,4 — бесцветный кристаллич.

порошок; т. пл. 279—280° (из водного спирта). $[\alpha]_D^{20} = +61^\circ$ (в спирте), $+34^\circ$ (в пиридине); растворим в спирте, ацетоне, пиридине, хуже — в эфире, воде, хорошо растворим в водных р-рах едких щелочей, частично растворим в петролейном эфире.

При действии на Э. CH_2N_2 легко образуется его 3-метиловый эфир; при нагревании в вакууме с KHSO_4 Э. превращается в эстрон. Синтезируют Э. из эстрона.

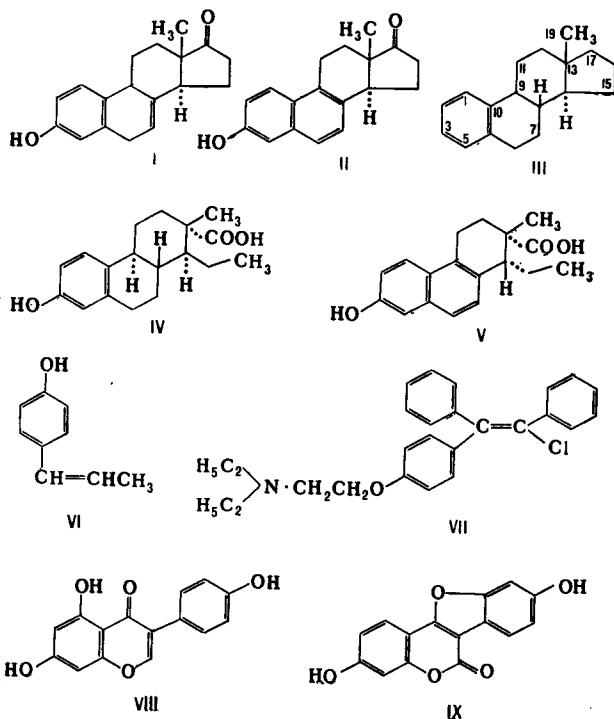
Э. — один из природных эстрогенных гормонов, менее других активный при внутримышечном введении, но сохраняющий активность при приеме через рот.

Лит. см. при ст. Эстрогенные гормоны. Г. М. Кадатский.

ЭСТРОГЕННЫЕ ГОРМОНЫ (фолликулины, эстрогены) — группа стероидных гормонов [эстрадиол, эстрон, эстриол, эквилин (I), эквилинин (II)], вырабатываемых железами внутренней секреции (яичниками, семенниками, надпочечниками). В химич. отношении Э. г. являются производными эстратриена-1,3,5(10)—(III) и характеризуются ароматич. кольцом А и отсутствием ангулярной метильной группы у C_{10} .

При сплавлении Э. г. со щелочью расщепляется кольцо D (см. Эстрон); образующиеся при этом продукты обладают эстрогенной активностью. Напр., из эстрона и эстрадиола образуется D-транс-дойизонолаевая к-та

(IV), активность к-рой при ее приеме через рот значительно превосходит активность исходного продукта. Из эквильена при этом также образуются кислоты, одна из к-рых L-бис-дегидродоизинолевая (V) — самый активный из всех известных эстрогенов.



Определение Э. г. производят различными цветными реакциями или биологич. методами (напр., введением под кожу кастрированной самки мыши или крысы масляного р-ра исследуемого вещества).

Биосинтез Э. г. в организме происходит по след. схеме: холестерин → прегнен-5-ол-3β-он-20 → прогестерон → 17α-оксипрогестерон → 17α-оксидезоксикортикостерон → андростен-4-дион-3,17 → андростен-4-ол-19-дион-3,17 → эстрон → 16α-оксиэстрон → эстриол. Эстрон и эстрадиол обратно превращаются друг в друга. В организме лошади последние члены ряда имеют иное окончание: эстрон → эквильин → эквильенин. Образовавшиеся Э. г. транспортируются кровью в виде комплекса с β-глобулином.

При прохождении через печень и почки Э. г. частично превращаются в эстрогенно малоактивные и неактивные соединения; лишь небольшая часть Э. г. выделяется с мочой. Эфиры Э. г., напр. 3-бензоат и диглобулат эстрадиола, и эфиры синтетич. аналогов Э. г., напр. диэтилстильбэстрола, более стойки. Наиболее действенным при введении через рот оказались 17α-этинилэстрадиол, глюкуронид эстриола и сульфат эстрола.

Эстрогенным действием обладают также многие ароматич. соединения, простейшим из к-рых является а н о л (n-пропиенилфенол) (VI) и его полимеры. В частности, синтетически был получен возможный димер анола — важнейший эстрогенный препарат нестероидного строения — синэстрол, его дегидропроизводное — диэтилстильбэстрол, и др. соединения, к-рые по активности приближаются к эстрадиолу. Их физиологич. действие не отличается от действия Э. г., причем активность не теряется при введении этих веществ через желудочно-кишечный тракт. При дальнейших работах по поискам активных эстрогенов были найдены такие препараты, как октаэстрол, хлортриани-

зен; в последнее время описан новый эстроген, обладающий интересными свойствами — к л о м и ф е н (VII) — 1-(диэтиламиноэтоксифенил)-1,2-дифенил-2-хлорэтилен. Исследования материалов растительного происхождения показали, что в них также распространены эстрогены. Так, из кокосовых орехов был выделен эстрон (18 мг из 50 кг), из женских цветков ивы — эстриол (7 мг из 65 кг). В клевере также найдены вещества, обладающие эстрогенной активностью (генистеин — VIII, кумэстрол — IX).

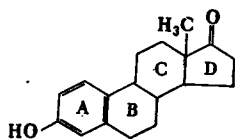
Э. г. контролируют развитие половой системы женского организма; кроме того, они играют важную роль в регуляции многих биохимич. процессов (участвуют в углеводном обмене, в распределении липоидов, стимулируют синтез аминокислот, нуклеиновых к-т и белков, способствуют отложению кальция в костной ткани, задерживают выделение из организма натрия, неорганич. фосфора и воды).

Присутствие эстрогенов в кормах заметно повышает эффективность откорма животных. В ряде стран при откорме применяют диэтилстильбэстрол.

Э. г. применяют при лечении различных заболеваний женского организма, вызванных гормональной недостаточностью, при инфантилизме, раке гениталиев и др. Распространенное ранее мнение, что Э. г. могут вызывать рак, отрицается большинством авторов.

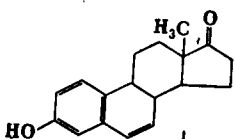
Лит.: Назаров И. Н., Бергелъсон Л. Д., Химия стероидных гормонов, М., 1955; Фишер Л., Фишер М., Стероиды, пер. с англ., М., 1964; Вераин Т., Биохимия гормонов, пер. с нем., М., 1964; Юдаев Н. А., Химические методы определения стероидных гормонов в биологических жидкостях, М., 1961; Шамшурин А. А., Ж. Бесс. хим. об-ва, 1963, 8, № 6, 620; Grindy J., Chem. Revs., 1957, 57, № 2, 281; Fermente, Hormone, Vitamine..., Bd 2, Stuttgart, 1960, p. 399; Hogg J. A. [a. o.], Med. Chem., 1956, 2, 34; Marrian G. F., в кн.: IV International Congress of Biochemistry, Wien, 1-6 September, 1958, v. 4, Symposium 4, L.—la. o., 1959, p. 208; Wilson R. A., J. Amer. Med. Assoc., 1962, 182, № 4, 327. Г. М. Кабатский.

ЭСТРОН [фолликулин, прогинон, эстрин, эстратриен-1,3,5(10)-ол-3-он-17], $C_{18}H_{22}O_2$, мол. в. 270,4—



бесцветный кристаллич. порошок. Известны 3 модификации Э.: моноклиная, т. пл. 256°, ромбич. метастабильная, т. пл. 254° и ромбич. стабильная с призматич. кристаллами, т. пл. 259°. Э. растворим в пиридине, диоксане, ацетоне, хуже — в спирте, эфире и хлороформе, плохо растворим в бензоле и петролейном эфире, почти нерастворим в воде; $[\alpha]_D^{20} = +163^\circ$ (в диоксане); $\lambda_{\text{макс.}}$ 280 м.к. С хинолином Э. дает труднорастворимое молекулярное соединение. При действии на Э. борогидрида натрия образуется эстрадиол.

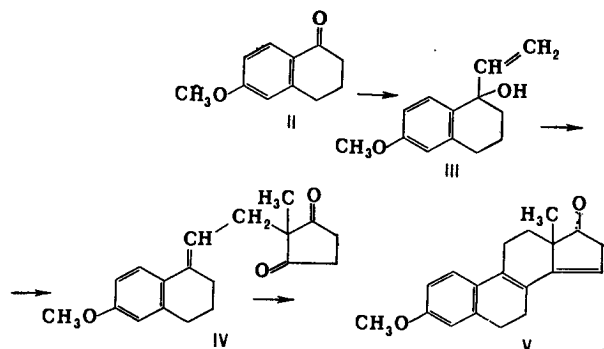
Э. — природный стероидный эстрогенный гормон, образуется в яичниках женских особей млекопитающих. Выделяют Э. из гидролизованной мочи жеребых



кобыл, а также из мочи беременных женщин. Синтетически можно получить из дегидроэпиандростерона, окислением к-рого и последующей обработкой образующихся промежуточных продуктов получают Δ^6 -дегидроэстрон (I); при его гидрировании образуется Э.

В последнее время промышленное значение приобретают методы полного синтеза Э. и важных его производных (высокоактивные эстрогены, анаболические гормоны и др.), не из стероидного сырья, а из простейших соединений. Кратчайший и наиболее удобный способ полного синтеза d,l-Э., развиваемый в ряде стран, предложен И. Н. Назаровым и И. В. Торговым с сотр. Исходным соединением является 6-метокситетралон (II), из к-рого через ряд продуктов (III и IV) получают метиловый эфир $\Delta^{8,13}$ -бисдегидро-

эстрон (V). Его избирательное гидрирование и последующее окисление приводит к метиловому эфиру d,l-Э., а при его деметилировании получают d, l-Э.

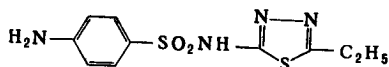


Э. — исходный продукт для синтеза 19-норстероидов.

Лит.: Назаров И. Н. [и др.], Ж. общ. химии, 1956, 26, вып. 5, 1482 и др.; ДАН СССР, 1957, 112, № 6, 1067 и др.; Ananchenko S. N., Torgov I. V., Tetrahedron Letters, 1963, № 23, 1553; Windholz T. B., Windholz M., Angew. Chemie, 1964, 76, № 6, 249; Smith H. [a. o.], Experientia, 1963, 19, fasc. 8, 394; Velluz L. [a. o.], Compt. rend. Acad. sci., 1963, 257, № 21, 3086; Liptay G. Y., Hegyalai K. G., Erdey L., Acta chimica Acad. scient. hung., 1964, 42, fasc. 4, 379.

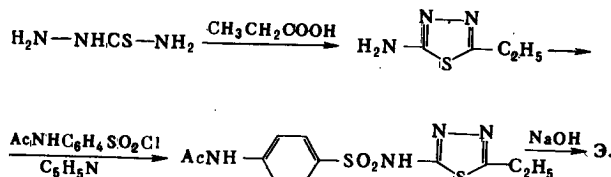
Г. М. Кадатский.

ЭТАЗОЛ [глобуцид, 2-(*n*-аминобензолсульфамидо)-5-этилтиадиазол-1,3,4], мол. в. 284,37 — белый или



слегка желтоватый порошок, т.пл. 186—190°; нерастворим в воде и эфире, трудно растворим в спирте, растворим в разбавленных к-тах и р-рах щелочей. При взбалтывании щелочного раствора Э. с р-ром CuSO₄ образуется осадок зеленоватого цвета, к-рый переходит в черный. Количественно Э. определяют, растворяя его в диметилформамиде и титруя 0,1 н. р-ром NaOH в смеси метилового спирта и бензола до синего окрашивания (в присутствии тимолового синего).

Э. получают след. образом:



Э. обладает широкой антибактериальной активностью, малотоксичен, его применяют при дизентерии, пиелитах, циститах, пневмониях, рожевом воспалении, ангине, перитоните, раневых инфекциях.

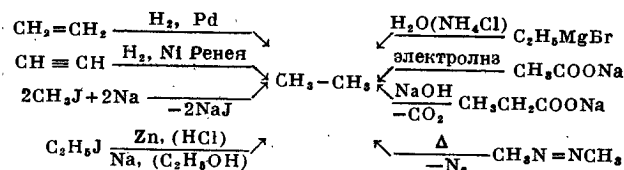
Лит. см. при ст. Сульфамидные препараты.

В. А. Засосов.

ЭТАМИНАЛ — см. Нембутал.

ЭТАН CH₃CH₃, мол. в. 30,068 — бесцветный газ, без запаха; т.пл.—183,27°, т.кип.—88,63°; *d*₄²⁰ 0,561; мало растворим в воде (4,7 мл в 100 мл при 20°), спирте (46 мл в 100 мл при 4°); горит слабо

свечающимся пламенем; *p*_{кр.} 48,3 атм; *t*_{кр.} 32,27°; теплоемкость *C_p* 12,585 (25°) ккал/моль; теплота парообразования 3,515 ккал/моль (т. кипения); теплота сгорания 341,26 ккал/моль (H₂O_{газ} + CO₂газ); Δ*H*₂₉₈⁰ = -20,236 ккал/моль; т. всп. 152°; пределы взрываемости с воздухом 3,22—12,45 об. %. При 575—650° Э. разлагается на CH₂=CH₂ и H₂; при более высокой темп-ре образуется ацетилен, ароматич. углеводороды, сажа и др. Нитрование Э. в газовой фазе дает смесь (3 : 1) нитроэтана и нитрометана, прямое хлорирование при 300—500° — хлористый этил; окисление — смесь CH₃CHO, CH₃COOH и др. В промышленности Э. получают из нефтяных и природных газов, где его содержится до 5—10%. В лабораторных условиях Э. может быть получен различными способами, напр.:



Э. обладает слабым наркотич. действием.

В. Н. Фросин.

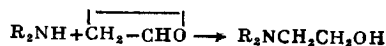
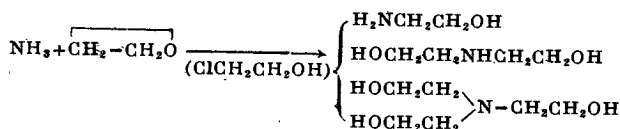
ЭТАНОЛ — см. Этиловый спирт.

ЭТАНОЛАМИНЫ — аминоспирты общей формулы RR'NCH₂CH₂OH. Физич. свойства нек-рых Э. приведены в таблице:

Этаноламин	Мол. в.	Т.пл., °C	Т. кип., °C/мм	<i>d</i> ₂₀ ²⁰	<i>n</i> _D ²⁰	Вязкость при 20°, сантипуаз
Моноэтаноламин, кол.-амин H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH*	61,08	10,51	171,1°/760 58°/5	1,0179	1,4539	24,1
Диэтаноламин HN(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	105,14	27,8	271°/760 154°/155°/10	1,0919	1,4776	380 (30°)
Триэтаноламин N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	149,19	21,2	360°/760 208°/10	1,1258	1,4852	1013
β(N,N-диэтил-амино)этаноламин (C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	117,20	—	163°/760 42—44/8	0,8601 (25°/25°)	1,4389 (25°)	3,5

* Диэлектрич. проницаемость 57,72 (25°); дипольный момент 2,27D (25°).

Э. — вязкие гигроскопич. жидкости, к-рые смешиваются с водой и спиртами; растворимы в CHCl₃, плохо — в углеводородах и эфире; слабые основания, поглощают CO₂ из воздуха; с металлич. Na образуют алкоголяты; с минеральными и сильными органич. кислотами дают кристаллич. соли: NH₂CH₂CH₂OH·HCl, т.пл. 82—83°; N(CH₂CH₂OH)₃·HCl, т.пл. 179—180° и др.; с жирными к-тами образуют нейтральные аддукты (напр., H₂NCH₂CH₂OH·HOOC₁₇H₃₅) в произ-ве эмульгаторов, моющих средств, смягчающих реагентов, косметич. препаратов. Взаимодействие Э. с SO₂Cl₂, PCl₅ и др. приводит к β-хлорэтиламминам (см. Азотистые иприты). Э. получают обычно взаимодействием NH₃ первичных и вторичных аминов с окисью этилена или этиленхлоргидрином:



Нек-рые Э. и их производные встречаются в природе; моноэтанолламин входит в состав *коламинфосфатидов*, гидроокись сполна метилированного моноэтанолламина, т. наз. *холин*, — важное физиологически активное соединение, является составной частью *лецитинов* и т. д. Э. применяются в произ-ве эмульгаторов, моющих средств, косметич. препаратов и др., в качестве легко регенерируемых поглотителей кислых газов (H_2S , CO_2 , HCN и др.), ингибиторов коррозии, полу-продуктов в синтезе лекарственных препаратов [напр., β-(N,N-диэтиламино)этанол — в производстве *ново-каина*] и др.

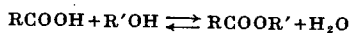
В. Н. Фросин.

ЭТЕРИНА ТЕОРИЯ — старинная теория в органич. химии, получившая название от термина «этерин» (Берцелиус), или «маслообразный газ» (теперь он называется этиленом). Э. т. была предложена в 1828 Ж. Дюма и П. Булей, к-рые полагали, что этерин является составной частью спирта, простого и сложного эфиров. Экспериментально Э. т. основывалась на том, что плотность пара спирта равна сумме плотностей равных объемов этилена и паров воды, а этилового эфира — сумме плотностей одного объема паров воды и двух объемов этилена. Подобно этому предполагали, что хлористый этил — соединение этилена и хлористого водорода. В связи с исследованиями сложных эфиров, Дюма и Булей пришли к заключению, что этерин играет роль сильного основания и, аналогично аммиаку, дает гидраты; ими являются спирт, эфиры.

Сложные эфиры рассматривались как солеподобные производные этерина и соответствующих кислот. Э. т. позволила впервые наметить нек-рые основы для классификации органич. веществ; просто и наглядно показала, что органич. соединения могут быть описаны такими же уравнениями, какие известны в неорганич. химии. Э. т. на экспериментальной основе опроверг в 1834 Ю. Либих. Дюма признал критику Либиха правильной и в 1837 отказался от Э. т.

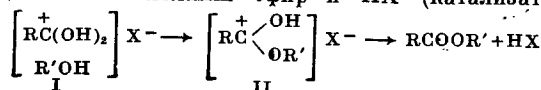
Лит.: Гьельт Э., История органической химии, пер. с нем., Харьков — Киев, 1937, гл. V; Бько в Г. Б., История классической теории химического строения, М., 1960, с. 10—11.

ЭТЕРИФИКАЦИЯ — получение эфиров из кислот и спиртов:



Реакция обратима; гидролиз сложных эфиров с образованием эквимолекулярной смеси кислоты и спирта называют *омылением*.

Кинетика сравнительно медленной реакции Э. хорошо изучена. Уравнение равновесия Э. имеет вид: $(p-x)(q-x) = Kx^2$, где p и q — молярные концентрации спирта и кислоты в начале реакции, x — молярная концентрация сложного эфира в состоянии равновесия, K — константа равновесия; значения p , q и K выводятся из опытных данных. В случае получения сложных эфиров из простейших первичных спиртов и низших карбоновых к-т K равно 0,25 и, следовательно, x составляет примерно $\frac{2}{3}$. Поэтому на практике часто применяют большой избыток более доступного реагента, что позволяет нацело этерифицировать менее доступный компонент. Равновесие при 20° достигается лишь через много суток. Нагреванием и сильными минеральными кислотами Э. ускоряется. По-видимому, сначала к кислоте присоединяется HX с образованием оиевого соединения $[\text{RC}^+(\text{OH})_2]\text{X}^-$, к-рое затем присоединяет $\text{R}'\text{OH}$ и дает реакционный комплекс I; в дальнейшем I распадается с отщеплением воды, образуя оиевый сложный эфир II; на последней стадии процесса II распадается на сложный эфир и HX (катализатор).



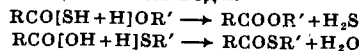
Эта схема получила экспериментальное подтверждение методом меченых атомов; было установлено, что при Э. образуется вода за счет гидроксильной группы кислоты и атома Н спиртовой группы. Очень сильный каталитич. эффект оказывает на скорость Э. ангидрид трифторуксусной к-ты. Прибавление агентов, связывающих воду, напр. серной к-ты, или удаление образующейся воды, естественно, способствует Э. Образование алкилгалогенидов действием галогеноводородных к-т на спирты $\text{RON} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{RX} + \text{H}_2\text{O}$ можно рассматривать как Э. бескислородной кислоты. Циклизация оксикислот (в особенности γ- и δ-оксикислот) в *лактоны* представляет собой внутримолекулярную Э. соединений, содержащих как карбоксильную, так и спиртовую группы.

Ввиду обратимости Э. нередко пользуются другими методами получения сложных эфиров, напр. реакций спиртов с ангидридами или галогенангидридами к-т ($\text{RCOX} + \text{R}'\text{OH} \rightarrow \text{RCOOR}' + \text{HX}$), взаимодействием Ag-солей кислот с алкилгалогенидами и т. д. (см. *Эфиры сложные*).

В приведенном уравнении Э. значение x при эквимолекулярном соотношении кислоты и спирта (т. наз. *п р е д е л э т е р и ф и к а ц и и*) сильно зависит от строения спиртов. В таблице приведены пределы Э. уксусной к-ты в процентах в зависимости от строения спиртов.

Спирт	Предел Э., %
Первичные спирты	
метилловый	69,6
этиловый	68,6
пропиловый	16,8
аллиловый	59,4
бензиловый	60,7
Вторичные спирты	
изопропиловый	60,5
втор-бутиловый	59,3
пентанол-3	58,9
Третичные спирты	
трет-бутиловый	6,6
2-метилбутанол-2	2,5

Трудность Э. третичных спиртов объясняется пространственными факторами. Эта же причина вызывает затруднения, возникающие при Э. таких кислот, как триметилуксусная, 2,6-диметилбензойная и др. Однако при реакции спиртов с кислотой HX , ведущей к образованию RX , наблюдается другая картина. Так, при взаимодействии *трет*-бутанола с конц. HCl при комнатной темп-ре образуется *трет*-бутилхлорид с очень высоким выходом. Объяснение заключается в различных механизмах реакции: в отличие от обычной Э., при реакции спиртов с HX вода образуется за счет спиртовой группы и атома Н из HX . Аналогичным образом из тиокислот и спиртов образуются сложные эфиры с отщеплением сероводорода, тогда как реакция кислот с меркаптанами ведет к образованию эфиров тиокислот с отщеплением воды:

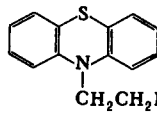


Метод Э. имеет большое практич. значение для получения сложных эфиров.

Лит.: Реутов О. А., Теоретические основы органической химии, М., 1964.

Я. Ф. Комиссаров.

ЭТИЗИН [хлоргидрат 10-(диметиламиноэтил) фен-тиазина] $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{HCl}$, мол. в. 306,86 — белый мелкокристаллич. порошок; т. пл. 218—224°; слегка гигроскопичен, хорошо растворим в воде и спирте, нерастворим в обычных органич. растворителях. При действии HNO_3 на Э. по-является оранжево-красная окраска, исчезающая при длительном стоянии. Количественно Э. оп-



ределяют алкалиметрич. титрованием в спирте. Э. получают конденсацией фентиазина с диметиламиноэтилхлоридом в присутствии щелочи.

По фармакологич. действию Э. близок *фенергану*, обладающему выраженной противогистаминной активностью, а также седативным действием; применяют при аллергич. заболеваниях, заболеваниях нервной системы.

Лит.: Машковский М. Д., Лекарственные средства, 4 изд., М., 1960, с. 172; Chaperentier P., Compt. rend., Acad. sci., 1947, 225, № 5, 306. В. Г. Яшунский.

ЭТИЛ ХЛОРИСТЫЙ (хлористый этил) C_2H_5Cl , мол. в. 64,52 — бесцветная, легко летучая жидкость с резким эфирным запахом и сладким вкусом; т. пл. —138,3°, т. кип. 12,27°; d_4^{15} 0,90280 (жидкость); $d_4^{12,27}$ 0,00286 (газ); n_D^{20} 1,3790; теплота

сгорания 326,9 ккал/моль; $\Delta H_{298}^\circ = -25,3$ ккал/моль (газ); границы взрывоопасных концентраций в воздухе 3,6—14,8 об. %. Э. х. мало растворим в воде, смешивается с большинством органич. растворителей; при горении Э. х. окрашивает пламя в зеленый цвет. Э. х. образует азеотропные смеси: с бутаном (20%), изопентаном (95%), ацетальдегидом (>68%), этилнитритом (40%). С NH_3 Э. х. образует смеси моно-, ди- и триэтиламинов и тетраэтиламонийхлорида, с KCN — пропонионитрил, с гидросульфидом калия — этилмеркаптан.

Э. х. получают пропусканием смеси этилена с HCl над безводным $FeCl_3$ при 150—200°. В качестве катализаторов используют также H_2SO_4 , SO_2 , $AlCl_3$ и др. Э. х. может быть получен при термич. (~300°), каталитич. или фотохимич. хлорировании этана хлором, нитрозилхлоридом, хлористым сульфуром и $SbCl_5$.

Э. х. применяют в производстве тетраэтилсвинца и этилцеллюлозы, для экстрагирования жиров и эфирных масел, как хладагент в холодильных установках. В медицине Э. х. используют для ингаляционного наркоза при кратковременных операциях, иногда для местного обезболивания.

Лит.: Швицер Ю., Производство химико-фармацевтических и теххимических препаратов, М.—Л., 1934. Р. Г. Глушков.

ЭТИЛАЦЕТАТ (уксусноэтиловый эфир) $CH_3COOC_2H_5$, мол. в. 88,1 — бесцветная жидкость с приятным запахом; т. пл. —82,4°, т. кип. 77,1°; d_4^{20} 0,900; растворимость Э. в воде: 8,5 объемов на 100 объемов (15°); воды в этилацетате: 3 объема на 100 объемов. Давление пара (мм рт. ст.): 10 (—13,5°), 20 (—3,0°), 100 (27,0°), 400 (59,3°), 760 (71,1°). Образует азеотропные смеси: 8,2% H_2O , т. кип. 70,4°; 30,8% C_2H_5OH , т. кип. 71,8°; 44% CH_3OH , т. кип. 62,25°. Известны и тройные азеотропные смеси.

Клайзена конденсацией из Э. получают ацетоуксусный эфир, а конденсацией с ацетоном — ацетилацетон. Э. получают из ацетальдегида в присутствии каталитич. количеств алкоголята алюминия (см. Тищенко реакция): $2CH_3CHO \rightarrow CH_3COOC_2H_5$ и этерификацией уксусной к-ты этанолом. В промышленности этерификацию ведут в присутствии H_2SO_4 в колоннах с орошением тройной азеотропной смесью: Э. 83,2%, вода 7,8%, этанол 9%.

Э. применяют как растворитель для нитроцеллюлозы, целлулоида, алкидных, виниловых, поливинилацетатных смол, хлоркаучука и др.; в смеси со спиртом — для растворения ацетицеллюлозы; как растворитель для лаков, а также как желатинизирующее средство в производстве взрывчатых веществ. Э. находит применение для экстракции уксусной к-ты из водных растворов, его используют в пищевой промышленности для изготовления фруктовых эссенций.

Э. — наркотик, пары к-рого умеренно раздражают слизистую оболочку и могут вызывать дерматиты и

экземы. Предельно допустимая концентрация паров в воздухе —0,2 мг/л. Н. А. Шиллер.

ЭТИЛБЕНЗОЛ $C_8H_8CH_2CH_3$, мол. в. 106,17 — бесцветная жидкость; т. пл. —94,975°; т. кип. 136,19°; 25,88°/10 мм; d_4^{20} 0,86705; n_D^{20} 1,49604; $t_{крит.}$ 346,4°; $P_{крит.}$ 37 ат; теплота сгорания 1089,4 ккал/моль; растворимость в воде 0,014 г/100 мл (15°); смешивается с большинством органич. растворителей; пикрат, т. пл. 96,6°. При действии на Э. CrO_3 или разб. HNO_3 образуется бензойная к-та и адетофенон, бром на холоду дает смесь α -бром-этилбензола и α, α -дибромэтилбензола; в темноте бром образует смесь o -и p -бромэтилбензолов; с HNO_3 (d 1,5) получается смесь моно-ди- и тринитроэтилбензолов.

Э. присутствует в сырой нефти и в «легком бензоле», получаемом при коксовании. Его получают синтетически из бензола и этилена по Фриделя — Крафта реакции. Содержание в продукте Э. составляет 30—32%; примесь полиэтилбензолов 10—12%. Э. используют в больших масштабах для произ-ва стирола, а также как добавку к моторному топливу.

Предельно допустимая концентрация паров Э. в воздухе 0,05 мг/л.

Лит.: Юкельсон И. И., Технология основного органического синтеза, М., 1958, с. 122—34; Kirk, v. 15, N. Y., 1956, p. 186—94. С. Н. Буренко.

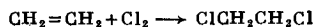
ЭТИЛДИХЛОРАРСИН $C_2H_5AsCl_2$, мол. в. 174,89 — бесцветная маслянистая жидкость, т. кип. 155,3°; $n_D^{14,5}$ 1,5588; $d_4^{14,5}$ 1,1420, плохо растворим в воде, хорошо растворим в большинстве органич. растворителей. Э. медленно гидролизует холодной водой и быстро горячий; образующийся при этом этиларсиноксид токсичен. С H_2S Э. образует малорастворимый этиларсинсульфид. Основной способ получения Э. — Майера реакция. По токсич. свойствам Э. аналогичен метилдихлорарсину. Средством терапии поражений Э. является димеркаптопропанол и его производные.

Лит. см. при ст. Люизит. Р. Н. Стерлин.
ЭТИЛЕН (этен) $CH_2=CH_2$, мол. вес 28,05 — начальный член гомологич. ряда олефинов; бесцветный газ со слабым запахом; т. пл. —169,5°, т. кип. —103,8°; $d_4^{-103,8}$ 0,5699, $n_D^{-103,8}$ 1,36, $t_{крит.}$ 9,50°, $P_{крит.}$ 50,65 атм, теплота сгорания 333,35 ккал/моль ($p = \text{const}$), 341,4 ккал/моль ($v = \text{const}$), молярная теплоемкость ($p = \text{const}$): 14,80 ккал/моль (—193°), 10,07 ккал/моль (15°); т. воспл. 546° (в воздухе); поверхностное натяжение жидкого Э. 18,10 дин/см (—112,4°), вес 1 л Э. при 0° и 760 мм 1,26026 г; растворимость газобразного Э. в 1 объеме растворителя: 0,25 в воде, 3,59 в спирте, хорошо растворим в эфире. Пределы взрывоопасных концентраций в воздухе 3—34 об. %. При нагревании выше 350—400° разлагается: $3C_2H_4 \rightarrow 2CH_4 + 2CH \equiv CH$; при темп-ре белого каления Э. преим. дегидрируется: $CH_2=CH_2 \rightarrow HC \equiv CH + H_2$.

В светильном и в коксовом газе находится 3—5% Э.; в нек-рых газах нефтепереработки его содержание достигает 20%.

Э. — очень реакционноспособное соединение; его химич. свойства обусловлены гл. обр. межуглеродной двойной связью и проявляются в большой склонности к реакциям присоединения (см. Этиленовые углеводороды). Э. — один из важнейших исходных продуктов синтеза органич. соединений.

При действии хлора на Э. в органич. растворителе (обычно дихлорэтаноле) в присутствии металлов или хлорного железа гладко образуется дихлорэтан:



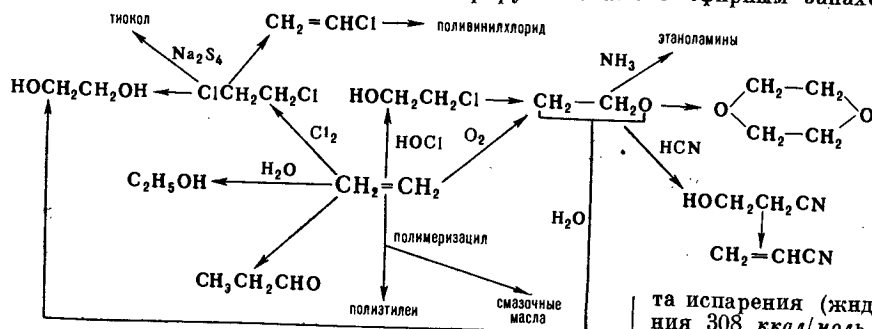
(с Br_2 аналогичная реакция происходит без катализаторов; с I_2 реакция обратима). Дихлорэтан широко применяют как растворитель и сырье для получения

винилхлорида и др. Конденсацией Э. с бензолом в присутствии $AlCl_3$ можно получить арилэтановый пластич. материал ($-C_6H_4CH_2CH_2C_6H_4-$)_n. Э. легко присоединяет также $HClO$ с образованием *этиленхлоргидрина*. В присутствии $AlCl_3$ Э. алкилирует бензол и образует *этилбензол*. В присутствии ионных катализаторов типа $AlCl_3$ или BF_3 возможно алкилирование этиленом изопарафинов с образованием сильно разветвленных алканов, представляющих интерес в качестве авиационного топлива.

С HCl Э. при -30° дает *этил хлористый*, применяемый для этилирования, напр. в произ-ве *тетраэтилсвинца*.

С хлоридами серы Э. образует *дихлордиэтилсульфид* (иприт) $(ClCH_2CH_2)_2S$. Реакцией Э. с формальдегидом в уксусной к-те в присутствии H_2SO_4 можно получить ацетат триметиленгликоля (см. *Принса реакция*) его омылением — триметиленгликоль. С HNO_3 Э. образует β-нитроэтиловый спирт $NO_2CH_2CH_2OH$ и затем β-нитроэтиленнитрат $NO_2CH_2CH_2ONO_2$; присоединение N_2O_4 ведет к динитроэтану $NO_2CH_2CH_2NO_2$. Реакцией Э. с CO и H_2 можно получить пропионовый альдегид, а с CO_2 — пропионовую кислоту (см. *Оксосинтез*).

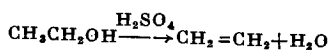
К числу произ-в, основанных на использовании Э. и получивших широкое промышленное развитие, относятся в первую очередь его полимеризация (см. *Полиэтилен*), его окисление в *этилена окись*, гидратация в *этиловый спирт*. Многообразие синтезов, основанных на использовании Э., иллюстрирует схема:



Из общего количества используемого в различных странах Э. 25—40% расходуется на произ-во полиэтилена, 20—40% перерабатывается в спирт, до 25% идет на получение окиси этилена, ~10% приходится на долю произ-ва *стирола* (через *этилбензол*), примерно столько же на *дихлорэтан* и другие хлорпроизводные.

При содержании в воздухе ок. 0,1% Э. фрукты и овощи (особенно лимоны, помидоры, виноград) ускоренно созревают. В медицине Э. применяют для общего наркоза при хирургич. операциях.

Э. можно получать многими способами, в частности дегидратацией этилового спирта нагреванием с серной к-той:



Можно также дегидратировать спирт, пропуская его пары над Al_2O_3 при $350-400^\circ$. При этом образуется сравнительно чистый Э. Метод применяется не только в лабораторной практике, но в небольшом масштабе и в произ-ве. В странах, бедных нефтью, Э. иногда производят частичным гидрированием ацетиленов при $180-320^\circ$ над Pd — катализатором на силикагеле. Э. можно также получать реакцией этана с избытком окиси углерода над Fe_2O_3 при $800-900^\circ$; образующаяся смесь Э. с CO пригодна для непосредственного получения пропионовой кислоты.

Однако основные методы получения дешевого Э. в крупном масштабе связаны с переработкой нефти и природного газа. Так, газы парового или жидкофазного крекинга нефтепродуктов при $700-800^\circ$ содержат 17—20% Э. После разделения газов методами дробной абсорбции, глубокого охлаждения и ректификации под давлением выделяют этиленовую фракцию, с 90—95% Э. и примесью 1—3% пропилена, 1—4% метана и 3—6% этана. Дешевый Э. производится также пиролизом дегидрированием при $800-900^\circ$ этан-пропановой смеси, выделенной из попутных нефтяных газов: $CH_3-CH_3 \rightarrow CH_2=CH_2 + H_2$; $CH_3CH_2CH_3 \rightarrow CH_2=CH_2 + CH_4$.

Концентрация этиленового газа и допускаемые в нем примеси определяются дальнейшим его использованием. Так, при получении *дихлорэтана* и *этиленхлоргидрина* можно применять газ с 20% Э. Для гидратации этилена пригоден газ с 40% Э. Зато для получения *полиэтилена* низкого давления требуется тщательно очищенный Э., содержащий менее 0,0005% O_2 , 0,05% CO_2 и 0,0001% H_2S .

Лит.: Клименко А. П., Получение этилена из нефти и газа, М., 1962; Davenport C., Petrol. Refiner, 1960, 39, № 3, 125; Schutt H. C., Zdonik S. B., Oil and Gas J., 1956, 60, 92; Kirk, v. 5, N. Y., 1950, p. 880—98.

Я. Ф. Комиссаров.

ЭТИЛЕНА ОКИСЬ (этиленоксид, 1,2-эпоксиэтан,

оксиран) CH_2-CH_2-O , мол. в. 44,05 — бесцветный газ с эфирным запахом; т. пл. $-111,7^\circ$, т. кип. $10,73^\circ$;

$d_4^{20} 0,8909$, $d_4^{10} 0,8839$; $n_D^{20} 1,364$;

$R_{крит.} 49,1$ атм., $t_{крит.} 192^\circ$;

поверхностное натяжение 26,39

дин/см (10°); вязкость (0°) 0,3202

спуаз; давление паров (мм):

19,5 ($-57,0^\circ$), 110,6 ($-30,4^\circ$),

257,6 ($-14,6^\circ$), 493,1 (0°), 768,0

(11,0°), 824,8 (12,8°). Э. о. взры-

воопасна в смеси с воздухом:

75 г/м³ (760 мм), 102 г/м³ (60 мм).

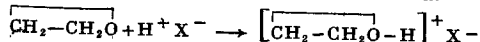
Пределы воспламеняемости в сме-

си с воздухом 3—80% (тепло-

та испарения (жидк.) 6,1 ккал/моль, теплота сгорания 308 ккал/моль. Характеристич. частоты спектра комбинационного рассеяния (см⁻¹): 808, 869, 1269.

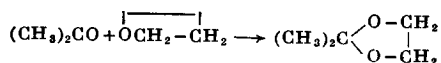
Э. о. хорошо растворима в воде, спиртах, эфире, углеводородах, хлороформе, четыреххлористом углероде, диоксане, ацетоне и др. В трехчленном цикле Э. о. расстояния $C-C: 1,56 \pm 0,05 \text{ \AA}$; $C-O: 1,45 \pm 0,05 \text{ \AA}$; $C-H: 1,05 \pm 0,07 \text{ \AA}$; углы: $C-O-C: 61^\circ$, $H-C-H: 117^\circ$, дипольный момент 1,88 D. Э. о. устойчива при нагревании до 300° , при 400° изомеризуется в ацетальдегид.

Для Э. о. характерны реакции присоединения, сопровождающиеся размыканием цикла. Многие реакции протекают при участии катализаторов с промежуточным образованием оксониевого комплекса:

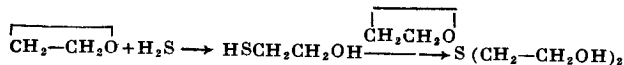


Э. о. гидролизует при нагревании в автоклаве выше 100° , а в присутствии серной или фосфорной к-т — при $50-90^\circ$, образуя *этиленгликоль*. Окись этилена используют для введения β-оксипропилового группы в спирты (см. *Целлозолы*), аммиак и амины (см. *Этаноламин*). Э. о. легко присоединяет HCl , образуя *этиленхлоргидрин*; в водных р-рах происходит размыкание цикла, также анионами SCN^- и $S_2O_8^{2-}$. Бесводный фтористый водород вызывает цепную полимеризацию Э. о. Этиленфторгидрин может быть получен с HF в разбавленном р-ре абсолютного эфира. Э. о. присоединяет HCN и образует *этиленциангидрин*. С органическими к-тами и их ангидридами Э. о. дает сложные моно- и диэфиры этиленгликоля. В при-

сутствии SnCl_2 или BF_3 Э. о. конденсируется с альдегидами и кетонами в циклич. ацетали и кетали:

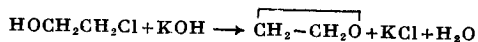


присоединение к эфирам аминокислот, Na-малонового или Na-ацетоуксусному эфиру дает лактоны, напр. с $\text{CH}_3\text{C}(\text{ONa})\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ получают α -ацетобутиролактон. Практически используются конденсации с амидами и имидами к-т, с мочевиной. С Mg-органич. соединениями Э. о. взаимодействует и в отсутствие эфира, образуя спирты, эта реакция лежит в основе синтеза β -фенилэтанола; Э. о. с H_2S легко образует тиогликоль и тиодигликоль:



Конденсация Э. о. с бензолом, толуолом и др. по Фриделю — Крафтсу также приводит к первичным спиртам ароматич. ряда, содержащим β -оксиэтильную группу. Нагреванием смеси Э. о. с H_2S над окисью алюминия при $350-450^\circ$ получают тиофен. Гидрированием амальгамой натрия Э. о. превращается в этиловый спирт. Э. о. легко полимеризуется, причем в зависимости от инициаторов можно получать полимеры с молекулярным весом от 10 до 7 тыс. Димеризацией Э. о. получают диоксан. С ацетиленом в присутствии NaNH_2 Э. о. образует 3-бутин-1-ол, $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Э. о. впервые была получена Вюрцем из этиленхлоргидрина и едкого кали в 1859. До сих пор этот способ используют в пром-сти:



Более современный метод производства Э. о. — каталитич. окисление этилена воздухом при $300-400^\circ$; катализатор — Ag на Al_2O_3 (в псевдооживленном слое).

Э. о. — важнейший полупродукт очень многих производств: этиленгликоля и его эфиров, этаноламинов; ее используют в синтезе нек-рых трифенилметановых, основных и азокрасителей, содержащих β -оксиэтильные группы, смачивающих и моющих средств для текстильной пром-сти, диоксана, фенилэтанола, ацетальдегида, галогенгидринов и т. д. Свободную Э. о. используют для облагораживания хлопчатобумажных тканей, стабилизации нитроцеллюлозы и нитроглицерина, а также как инсектицид и дезинфицирующее средство.

Э. о. — наркотик с сильной специфич. ядовитостью, предельно допустимая концентрация в воздухе $0,001 \text{ мг/л}$.

Лит.: Зимakov П. В., Окись этилена, М.—Л., 1946; Малиновский М. С., Окиси олефинов и их производные, М., 1961; K i r k, v. 5, N. Y., 1950, p. 906. Н. А. Шиллер.

ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ (этандиол) $\text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$, мол. в. 62,07 — простейший двухатомный спирт; сиропообразная бесцветная жидкость без запаха, сладковатого вкуса; т. пл. — $12,3^\circ$, т. кип. $197,6^\circ$; d_4^{20} 1,1130; n_D^{20} 1,43192; дипольный момент 1,5—2,2 D. Давление пара (мм рт. ст. $^\circ\text{C}$): 44/122,5; 83/136,7; 367,3/173,3; 544,3/186,5. Водные растворы Э. замерзают при следующих температурах:

% этиленгликоля	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Темп-ра замерзания, $^\circ\text{C}$	-2,8	-5,0	-8,3	-12,0	-16,0	-21,0	-26,0	-31,0	-37,0

Вязкость (спуаз/ $^\circ\text{C}$): 26/15, 21/20, 17,3/25; теплота плавления 2,78 ккал/моль; теплота сгорания 283—293 ккал/моль. Скрытая теплота испарения 190,9 ккал/г. Диэлектрич. проницаемость 47,6 (1°), 34,5 (20°). Э. гигроскопичен, образует гидрат $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; смешивается во всех отношениях с водой, спиртами, ацетоном, глицерином, ледяной уксусной к-той, пиридином, фурфуролом. Нерастворим в ароматич. углеводородах, хлороформе, четыреххлористом угле, хлорбензоле, сероуглероде. Мало растворим в эфире.

Э. обладает всеми характерными свойствами гликолей. Со щелочами он образует соединения типа алколятов — гликоляты; с ионами Cu^{2+} и т. п. — комплексные соединения. При окислении Э. получается смесь гликолевого альдегида $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CHO}$, гликолевой к-ты $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$, глиоксали ONHCHO , глиоксальной к-ты ONHCOOH и щавелевой к-ты $(\text{COOH})_2$. С галогеноводородными к-тами Э. дает галогенгидриды, с HCl , напр., *этиленхлоргидрин*; перегонкой с H_2SO_4 он превращается в диоксан, а действием HNO_3 — в гликольдinitрат (см. *Нитрофур*). При дегидратации образует ацетальдегид. Эти и многие другие продукты превращения Э. делают его ценным полупродуктом органич. синтеза (см. также *Целлозольвы*, *Полиэфиры сложные*, *Полиэфирные волокна* и др.).

В пром-сти Э. получают: 1) гидролизом 1,2-дихлорэтана, а также этиленхлоргидрина; 2) действием избытка воды на окись этилена в присутствии 0,5%-ной

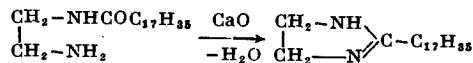
серной к-ты: $\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Э.}$, а также в паровой фазе над ионитами.

Э. используют в смеси с водой как *антифриз*; он находит применение в производстве пластмасс, искусственного волокна; используется в текстильной, парфюмерной, табачной и других отраслях промышленности.

Лит.: K i r k, v. 7, N. Y., 1951.

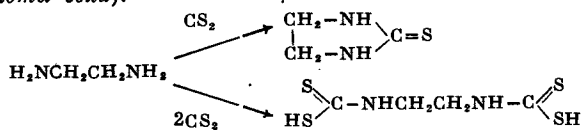
Н. А. Шиллер.

ЭТИЛЕНДИАМИН (1,2-диаминоэтан) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, мол. в. 60,100 — бесцветная жидкость с аммиачным запахом; т. пл. $8,5^\circ$, т. кип. $117,0^\circ$, $62,5^\circ$ при 100 мм; d_4^{20} 0,8977; n_D^{20} 1,45677; смешивается с водой, спиртом, ацетоном, бензолом, эфиром; плохо растворим в *n*-гептане; вязкость 1,54 спуаз (25°); теплота парообразования 10,0 ккал/моль (т. кип.); теплота сгорания C_p 42,31 ккал/моль (30°); диэлектрич. проницаемость 14,2 (20°); дипольный момент 1,90 D (20°); т. всп. $33,9^\circ$. Э. образует азеотропные смеси с водой: $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, т. пл. 11° , т. кип. $118,5^\circ/760 \text{ мм}$; с толуолом, т. кип. 103° , 30% Э.; целлозольмом, т. кип. 130° , 31—32% Э.; pK_{a1} 6,98 (20°), pK_{a2} 9,98 (20°). С минеральными к-тами образует соли, напр. $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$, т. пл. $104-106^\circ$, и др. Соли Э. и жирных к-т используются в текстильной пром-сти как смягчающие агенты; тарат Э. обладает пьезоэлектрич. свойствами. Моноамиды Э. могут быть превращены в 2-алкилимидазолины, напр.:

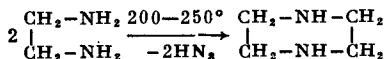


последний используют как фунгицид. Реакция Э. с хлоруксусной к-той приводит к *этилендиаминтетрауксусной кислоте*, Na-соль к-рой применяется в аналитич. химии. С мочевиной Э. образует этиленмочевину, с сероуглеродом — этилентимочевину и этиленбисдитиокарбаминовою к-ту, соли к-рой широко используются как фунгициды (см. *Дитиокарбаминовой кис-*

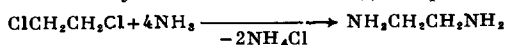
лоты соли):



Нагревание Э. при повышенном давлении в присутствии катализаторов приводит к пиперазину:

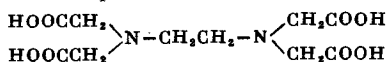


Э. обычно получают аммонолизом дихлорэтана:



Э. токсичен; предельно допустимая концентрация его паров в воздухе 0,001 мг/л. В. Н. Фросин.

ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНАЯ КИСЛОТА (этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота, ЭДТА, комплексон II), мол. в. 292,10 — белый, мелкокристаллич. порошок,



незначительно растворим в воде, нерастворим в большинстве органич. растворителей, растворим в щелочах. ЭДТА — четырехосновная к-та, $\text{pK}_a = 2,0; 2,76; 6,16$ и $10,26$ (20° , 0,1 н. KCl), представитель ряда полиаминополиуксусных к-т, т. наз. *комплексона*, важнейшим свойством к-рых является способность образовывать прочные водорастворимые внутрикомплексные (кешневидные или хелатные) соединения с многими металлами.

При взаимодействии аммиачного р-ра ЭДТА с р-ром CuSO_4 появляется голубое окрашивание. Количественно ЭДТА определяют титрованием CaCl_2 в щелочной среде в присутствии *мурексид*.

Наиболее распространенными методами получения ЭДТА являются: а) конденсация этилендиамина с монохлоруксусной к-той в щелочной среде; б) обработка этилендиамина NaCN и формалином в щелочной среде (*Штреккера реакция*) с периодич. отгонкой образующегося NH_3 .

Известен ряд аналогов ЭДТА (более 200), среди которых, напр., диэтилентриамин-N,N,N',N',N'-пентауксусная и 1,2-диаминоэтилендиоксепан-N,N,N',N'-тетрауксусная кислоты превосходят ЭДТА по своей комплексообразующей способности. ЭДТА и ее аналоги как комплексообразователи получили широкое применение в виде различных солей во многих областях науки и техники и в медицине.

Практически ЭДТА применяют в виде дигидрата динатриевой соли — *комплексона III*. ЭДТА применяют в текстильной, кожевенной, пищевой, бумажной и лакокрасочной пром-сти, в произ-ве металлов, каучука, в цветной кинематографии, для очистки нефти, воска, жиров и др., для разделения редкоземельных элементов, для смягчения воды, очистки и получения ряда элементов, соединений и смесей, в качестве ингибитора окислительных процессов и др.

Наибольшее значение ЭДТА приобрела в аналитич. химии; с ее помощью в лабораторной и производственной практике определяют более 60 элементов (практически все катионы и многие анионы).

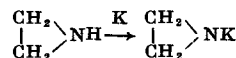
ЭДТА используют также в медицине для выведения из организма радиоактивных и других токсич. металлов, избыточного кальция и др. металлов, как консервант крови и ингибитор окисления биологич. р-ров, лекарственных препаратов и др. См. также *Комплексометрия*, *Комплексоны*, *Комплексон III*.

Лит.: Martell A. E., Calvin M., Chemistry of the metal chelate compounds, N. Y., 1953; Chaberek S., Mar-

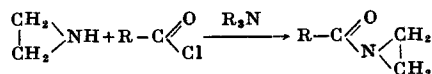
tell A. E., Organic sequestering agents, N. Y.—L., 1959; Loria J., Carminati D., Compt. rend. Acad. sci., 1953, 237, 1328; Пршибил Р., Комплексоны в химическом анализе, пер. с чеш., М., 1960; Дятлова Н. М., Ластовский Р. П., Усп. химии, 1965, 34, вып. 7, 1153; Яцимирский К. Б., Завод. лабор., 1955, 21, № 10, 1149; № 11, 1275; Балабуха В. С. [и др.], Проблема выведения из организма долгоживущих радиоактивных изотопов, М., 1962; Яшунский В. Г., Ж. Всес. хим. о-ва, 1965, 10, № 6. В. Г. Яшунский.

ЭТИЛЕНИМИН (азирин, дигидроазирин, диметиленамин, азициклопропан) $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$, мол. в. 43,07—

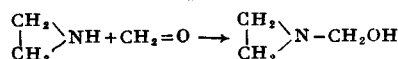
бесцветная подвижная жидкость, т. кип. $55-56^\circ$; n_D^{20} 1,4130; d_4^{20} 0,8376; поверхностное натяжение 32,8 *дин/см*; дипольный момент $1,73 \pm 0,1$ D (в бензоле); потенциал ионизации $9,94 \pm 0,15$ эв; теплота сгорания $380,34 \pm 0,15$ ккал/моль (жидк.), теплота испарения 4 ккал/моль; т. всп. $-11,1^\circ$; pK_b 6,11. В чистом виде Э. устойчив к нагреванию выше 150° , в водных р-рах гидролизует и полимеризуется, особенно быстро в присутствии кислот; хорошо хранится в присутствии твердых щелочей и металлич. натрия. С металлич. калием и сплавом $\text{K}-\text{Na}$ Э. дает металлич. производные:



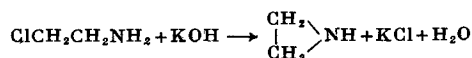
С триалкилборанами и боратами Э. образует комплексы; ацилируется кетенами, изоцианатами, галогенангидридами к-т и карбодимидным методом, напр.:



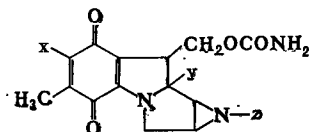
С карбонильными соединениями Э. образует устойчивые N-этилениминокарбинолы:



Э. легко присоединяется по активированной двойной и тройной связи, с гетероалогенитами образует N-галогенозамещенные производные. Нитрозирование Э. сопровождается его распадом до этилена и N_2O . Этилениминовый цикл Э. легко раскрывается под действием кислот, тиокислот, сероводорода, меркаптанов и тиомочевин. Э. гидрируется над *Ренея никелем* и устойчив к действию LiAlH_4 . Э. может быть получен из β -хлорэтиламина:



а также при взаимодействии замещенных вицинальных дигалогенидов с аммиаком и первичными аминами, напр. взаимодействием дихлорэтана с аммиаком в присутствии окиси кальция. Выделены природные этилениминсодержащие антибиотики (митомидины А, В, С и порфирамицин):



Наиболее специфичная качественная реакция для Э. — цветная реакция с тиомочевинной. Количественно Э. можно определить, напр., титрованием тиосульфатом и тиоцианатом.

Этиленимин высокотоксичен (LD_{100} для животных $5-15$ мг/кг), обладает сильным кожным действием, антитоксичен против Э. нет.

Э. и его производные — активные мутагены (см. *Химический мутагенез*), широко применяют в сельско-

хозяйственной и микробиологич. селекции. Многие производные Э. используют как противораковые препараты. Э. и его производные рекомендуются как горючие компоненты высокоэффективных топлив для жидкостных ракетных двигателей, для отверждения композиций смесового твердого ракетного топлива, а также в текстильной и бумажной пром-сти для модификации хлопчатых и синтетических волокон, к-рые в результате этого способны окрашиваться кислотными красителями и приобретают высокую водостойкость, устойчивость к стирке и усадке, а также повышенную механич. прочность.

Лит.: Bestain H., в кн.: Methoden der organischen Chemie, Bd 11/2, 4 Aufl., Stuttgart, 1958, S. 227; Acheson R. M., An introduction to the chemistry of heterocyclic compounds, N. Y.—L., 1960; Heine H. W., Angew. Chemie, 1962, 74, № 20, 772; Fanta P. E., в кн.: Heterocyclic compounds with three- and four-membered rings, N. Y.—L.—Sydney, 1964, p. 524; Гембицкий П. А., Жук Д. С., Каргин В. А., Химия этиленамина, М., 1968.

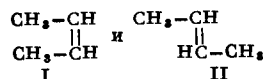
Р. Г. Костяновский.

ЭТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (алкены, олефины) — гомологический ряд ненасыщенных углеводородов общей формулы C_nH_{2n} с открытой цепью и одной двойной межуглеродной связью. Атомы углерода, участвующие в образовании двойной связи, находятся в состоянии sp^2 -гибридизации.

Для обозначения олефинов служит окончание «ен», указывающее на наличие в молекуле двойной связи, напр. гексен, октен и т. д. Для низших членов ряда Э. у. употребительны старые тривиальные обозначения с окончанием «илен», напр. этилен $CH_2=CH_2$, пропилен $CH_3CH=CH_2$. Начиная с бутена C_4H_8 , возможна изомерия, обусловленная как различием структуры скелета, так различным положением двойной связи в молекуле. Различают, напр., бутен-1 $CH_3CH=CHCH_3$, бутен-2 $CH_3CH=CHCH_3$ и изобутен $(CH_3)_2C=CH_2$ (см. Номенклатура органических соединений).

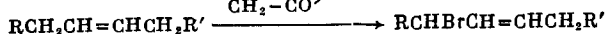
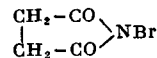
Кроме того, у олефинов возможна геометрич. изомерия (см. Изомерия). Так, бутен-2 существует в *цис*- и *транс*-форме

(I и II), различающихся по физич. свойствам.

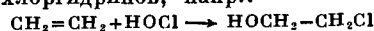


Низшие Э. у. газообразны, олефины от C_3 до C_{18} — жидкости; высшие Э. у. — твердые вещества. Э. у. практически нерастворимы в воде, ограниченно растворимы в спиртах, хорошо растворимы в углеводородах, их галогенозамещенных — в простых и сложных эфирах. Физич. свойства нек-рых Э. у. приведены в табл. 1.

Э. у. — чрезвычайно реакционноспособны и очень склонны к различным реакциям присоединения по месту двойной связи. Они легко присоединяют галогены с образованием винциальных дигалогенозамещенных. Из этилена, напр., получают *дихлорэтан* $CH_2=CH_2 + Cl_2 \rightarrow ClCH_2-CH_2Cl$; известны также методы замещения атомов водорода галогеном с сохранением двойной связи; так, при действии N-бромсукцинимидом или солей хлорноватистой к-ты на олефины образуются α -галогенопроизводные:



Прямое галогенирование Э. у. при высокой темп-ре также ведет к замещению атомов H. Хлорированием пропилена при 500—600° получают хлористый аллил $CH_2ClCH=CH_2$, служащий исходным продуктом в произ-ве синтетич. глицерина. Подобно галогенам присоединяется к Э. у. и хлорноватистая к-та с образованием хлоргидринов, напр.:



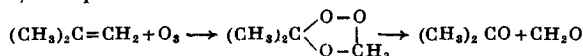
Э. у. легко окисляются, причем в зависимости от применяемого окислителя и условий реакции образуются различные соединения; так, действие молекуляр-

Таблица 1

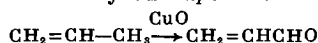
Название	Формула	Т. пл., °C	Т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}
Этилен	$CH_2=CH_2$	—169,5	—103,8	0,5699 ^a	1,363 (при —100°)
Пропилен	$CH_3CH=CH_2$	—185,2	—47,7	0,6104 ^a	1,3623 ^a
Бутен-1	$CH_3CH_2CH=CH_2$	—185,3	—6,3	0,6255 ^a	1,3777 (при —25°)
Цис-бутен-2	$\left. \begin{array}{l} CH_3CH=CHCH_3 \\ (CH_3)_2C=CH_2 \end{array} \right\}$	—138,3	3,73	0,63036	1,3946
Транс-бутен-2		—105,8	0,88		1,3862
2-Метилпропен (изобутилен)		—140,4	—6,9	0,631 (при —10°)	1,3796
Пентен-1	$CH_3(CH_2)_3CH=CH_2$	—165,2	30,1	0,6110	1,3714
Цис-пентен-2	$\begin{array}{c} CH_3CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C=C \\ \diagup \quad \diagdown \\ H \quad H \end{array}$	—151,4	37,1	0,6503	1,3813
Транс-пентен-2	$\begin{array}{c} CH_3CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C=C \\ \diagup \quad \diagdown \\ H \quad CH_3 \end{array}$	—140,2	36,3	0,6482	1,3792
2-Метилбутен-1	$CH_3CH_2C=CH_2$	—137,4	31,6	0,6504	1,3785
3-Метилбутен-1	$CH_3CHCH=CH_2$	—168,5	20,1	0,6304 (при 15°)	1,3677 (при 15°)
2,3-Диметилбутен-2	$CH_3CHC=CH_2$	—74,8	73,2	0,703	1,4122
Гексен-1	$CH_3(CH_2)_4CH=CH_2$	—139,8	63,5	0,6736	1,3877
Гептен-1	$CH_3(CH_2)_5CH=CH_2$	—119,0	93,6	0,697	1,3998
Октен-1	$CH_3(CH_2)_6CH=CH_2$	—101,7	121,3	0,716	1,4090
Децен-1	$CH_3(CH_2)_8CH=CH_2$	—66,3	170,6	0,740	1,4215
Октадецен-1	$CH_3(CH_2)_{16}CH=CH_2$	17,6	314,2	0,791	1,4443

^a При темп-ре кипения. ^b Смесь изомеров.

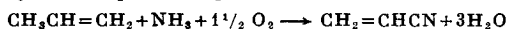
ного кислорода на Э. у. в газовой фазе при 150—300° в присутствии катализаторов (Ag, Au) ведет к образованию циклич. окисей олефинов; этой реакцией в технике получают *этилена окись*. Э. у. в органич. растворителях действием гидроперекисей к-т также превращаются в окиси олефинов (см. *Прилежаева реакция*). При осторожном окислении Э. у. в водной среде KMnO_4 , CrO_3 , H_2O_2 и др. образуются *гликоли* (см. *Вагнера реакция*). Окисление Э. у. озонном приводит к образованию взрывчатых озонидов, к-рые при действии воды превращаются в альдегиды или кетоны, напр.:



Реакцию Вагнера и озонирование часто применяют для установления строения сложных олефинов. Известны также методы окисления Э. у., при к-рых не затрагиваются двойные связи; так, окислением пропилена в газовой фазе SiO на силикагеле при 300—450° может быть получен *акролеин*:

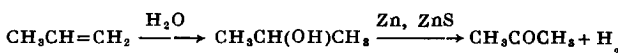


При окислении пропилена в присутствии аммиака образуется *акрилонитрил*:



Эти способы получения акролеина и акрилонитрила используются в пром-сти.

Э. у. легко гидратируются в спирты. Так, присоединением воды к этилену (непосредственно или через стадию образования этилсерной к-ты) получают в крупном промышленном масштабе синтетич. *этиловый спирт*. Аналогичным образом из пропилена получают изопропиловый спирт, к-рый каталитич. дегидрированием превращают в ацетон:



В присутствии кобальтовых катализаторов Э. у. реагируют с CO и H_2 с образованием, в зависимости от условий, альдегидов или спиртов (см. *Оксосинтез*).

Известны и многие другие реакции присоединения к Э. у.; так, в присутствии катализаторов (Pt, Pd, скелетный Ni) олефины легко присоединяют H_2 с образованием насыщенных углеводородов. Галогеноводороды присоединяются к Э. у., в соответствии с *Марковникова правилом*. В случае реакции с HBr порядок присоединения зависит от наличия или отсутствия примеси перекисных соединений (см. *Перекисный эффект*). В присутствии O_2 или перекисей наблюдается противоположный правилу Марковникова порядок присоединения, напр.:

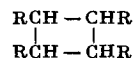


Подобно галогеноводородам присоединяются к Э. у. и кислородные к-ты, напр. H_2SO_4 , CH_3COOH и др. Э. у. присоединяют N_2O_3 , N_2O_4 и NOCl с образованием обычно кристаллич. аддуктов. Э. у. присоединяются к солям переходных и платиновых металлов (Ag, Ru, Pt) и дают при этом π -комплексы (см. *Пи-комплексы*), напр. $\text{FeCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Э. у. обладают высокой алкилирующей способностью; так, в присутствии к-т Льюиса (AlCl_3 , ZnCl_2 и др.) этилен присоединяет парафины с образованием сильно разветвленных углеводородов, представляющих интерес как моторные топлива. В условиях *Фриделя — Крафта реакции* этилен легко алкилирует бензол, давая *этилбензол* — полупродукт синтеза *стирола*. При аналогичной реакции с пропиленом бензол образует *изопропилбензол* — исходный продукт произ-ва фенола и ацетона.

Э. у. при повышенной темп-ре и в присутствии катализаторов (к-ты, ZnCl_2 и др.) склонны к изомериза-

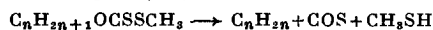
ции. Напр., при пропускании $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$ при 530° над Al_2O_3 происходит изомеризация в $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$. Большое значение имеют процессы полимеризации Э. у. Еще Бутлеров показал, что под влиянием H_2SO_4 изобутилен превращается в диизобутилен, к-рый применяется в произ-ве *изооктана*, и другие полимеры вплоть до $(\text{C}_4\text{H}_8)_n$, где n — достигает 15. В определенных условиях Э. у. димеризуются с образованием соединений циклобутанового ряда



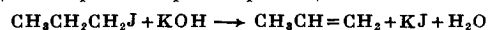
Получение твердых высокомолекулярных полимеров Э. у. в пром-сти осуществлено для этилена и пропилена. *Полиэтилен* и *полипропилен* производят в технически развитых странах в количестве сотен тысяч тонн в год. Интересен прием «оборванной» полимеризации Э. у., к-рый осуществляется в реакции олефинов с полигалогенометанами в присутствии перекисей (см. *Теломеризация*). Напр., из этилена и CCl_4 образуется $\text{Cl}_2\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n\text{CCl}_2$, от к-рого можно перейти ко многим другим соединениям.

Э. у. в лаборатории и в небольшом объеме в промышленности получают дегидратацией спиртов над Al_2O_3 или ThO_2 при 400—420°, а также с помощью кислотных дегидратирующих агентов (H_2SO_4 , ZnCl_2 , P_2O_5 и др.). Этот метод удобен лишь для получения низших олефинов, т. к. в случае более сложных Э. у. реакция часто сопровождается изомеризацией. Легкость дегидратации увеличивается от первичных к третичным спиртам.

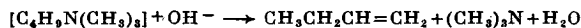
Олефины с требуемым положением двойной связи можно получить пиролизом сложных эфиров карбоновых к-т: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OOCCH}_3 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{HOOCCH}_3$, или из эфиров кантогеновой к-ты по методу Чугаева (см. *Ксантогеновая реакция*):



При пиролизе сложных эфиров получаютя гл. обр. *цис*-олефины. Двойная связь может быть также образована отщеплением галогеноводорода от алкилгалогенидов спиртовым раствором щелочи:



или отщеплением двух атомов галогена от вицинальных дигалогенозамещенных действием цинковой пыли или цинк-медной пары. Важным новым методом получения Э. у. с определенным положением двойной связи является *Виттига реакция*, состоящая в действии фосфиниметилена на карбонильные соединения. Э. у. могут быть также получены пиролизом четвертичных аммониевых оснований, напр.:



Основные способы получения олефинов в пром-сти связаны с использованием нефтепродуктов и природных газов. Примерное содержание низших олефинов в газах жидкофазного и парового крекинга и пиролиза приведено в табл. 2.

Таблица 2

Олефин	Газ жидко- фазного кре- кинга, %	Газ парового крекин- га, %	Пирогаз, %
Этилен	5	20	17
Пропилен	9	15	10
Бутилены	6	5	2

Из этих газов комбинацией методов дробной адсорбции, глубокого охлаждения и ректификации под давлением можно выделить индивидуальные Э. у.

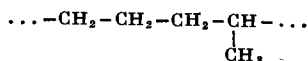
Попутные нефтяные газы содержат смесь метана с другими алканами; в частности, из пропановой фрак-

ции дегидрированием можно получить дешевый пропен.

Лит.: Петров А. Д., Синтез и изомерные превращения алифатических углеводородов, М.—Л., 1947; Азингер Ф., Химия и технология моноолефинов, пер. с нем., М., 1960; Получение кислородосодержащих продуктов из непредельных углеводородов методом оксисинтеза и вторичных продуктов на их основе, Л., 1960; Эстль М., Продукты химической переработки нефти, пер. с англ., Л., 1959; Успехи органической химии, пер. с англ., т. 1, М., 1963, с. 94—114.

К. А. Билевич, Я. Ф. Комиссаров.

ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫЙ КАУЧУК — сополимер этилена с пропиленом (СКЭП, С-23, Дютрал) или этилена с пропиленом и небольшим количеством (1—6 мол.%) циклич. диена с изолированными двойными связями (СКЭПТ-1, нордел). Твердый продукт белого цвета. Структура двойного сополимера м. б. представлена схемой:



Соотношение этилена и пропилена существенно влияет на свойства сополимера. При содержании пропилена свыше 20% сополимер имеет нерегулярную структуру и является аморфным продуктом со свойствами *эластомеров*. Соплимеры, имеющие практич. значение, содержат до 35 мол.% пропиленовых звеньев.

Средневесовой мол. вес Э.-п. к. (по вискозиметрич. методу) 100 000—500 000. От среднего мол. веса и молекулярно-весаго распределения зависит вязкость, а следовательно, и обрабатываемость Э.-п. к. Двойные сополимеры с мол. весом выше 200 000 обрабатываются плохо. Практич. значение имеют двойные сополимеры с вязкостью по Муни 30—50. Для удовлетворительной их шприцующести необходимо повышать темп-ру резиновых смесей. Смесей на основе тройного сополимера легко поддаются шприцеванию и каландрованию и хорошо формуются. Э.-п. к. имеет отличные электроизоляционные характеристики (см. табл.).

Свойства этилен-пропиленового каучука

Показатели	Двойной сополимер	Тройной сополимер
Плотность	~0,920	0,87
Диэлектрич. проницаемость (1 кгц)	2,2	2,5
Уд. объемное электр. сопротивление, ом·см	10 ¹⁶	2,4·10 ¹⁵
Электрич. прочность	28·10 ³	32·10 ³
Коэффициент теплопроводности, ккал/м·час·град	0,226—0,245	—
Удельная теплоемкость (20°), ккал/кг·град	0,52	—
Коэфф. линейного термич. расширения	1,8·10 ⁻⁴	2,4·10 ⁻⁴

В связи с тем, что у двойных сополимеров практически отсутствуют двойные связи, а у тройных сополимеров их очень немного, резины на основе Э.-п. к. обладают высокой стойкостью к различным видам старения. По озоностойкости вулканизаты Э.-п. к. превосходят даже вулканизаты *хлоропренового каучука* и *бутилкаучука*, уступаая только вулканизатам сульфохлорированного *полиэтилена*. Свойства резин из двойных сополимеров не изменяются после пребывания в течение 15 суток при 25° в 75%-ных и 90%-ных р-рах H₂SO₄, а также в 30%-ной HNO₃. Тройные сополимеры устойчивы к действию полярных реагентов: воды, спиртов, гликолей, ацетона, кетонов и эфиров фосфорной к-ты. Резины из этого Э.-п. к. могут эксплуатироваться в конц. H₂SO₄, 20%-ном р-ре гипохлорита натрия и щелочных р-рах, но не рекомендуются для использования в хромовой и конц. серной к-тах; они хорошо противостоят действию воды при высоких темп-рах и водяного пара. Однако резины на основе всех типов Э.-п. к. не маслостойки и заметно

набухают в обычных растворителях: тетрагидрофуране, хлорированных углеводородах и скипидаре. Э.-п. к. растворяется в обычных и хлорированных углеводородах. Он имеет вполне удовлетворительную морозостойкость. Темп-ра стеклования тройного сополимера колеблется от —57 до —67°.

При изготовлении резин из Э.-п. к. необходимо применение активных наполнителей — усилителей, таких, как углеродные *сажи*, а также двуокись кремния (*сажа белая*). Ненаполненные вулканизаты тройных сополимеров имеют низкий предел прочности при разрыве (30—60 кг/см²). В связи с отсутствием неопределенности двойные сополимеры вулканизуют с помощью органич. перекисей (перекись дикумила и др.) с добавкой небольших количеств серы (ок. 0,3—0,5 вес. ч.). Тройные сополимеры благодаря наличию в макромолекуле двойных связей вулканизуют серой обычными методами. Вулканизаты двойного сополимера отличаются хорошим сопротивлением истиранию и раздору и высокой теплостойкостью при хорошем сопротивлении разрыву и удовлетворительной эластичности. Свойства их приведены ниже:

Предел прочности при разрыве, кг/см ²	230
Относительное удлинение, %	435
Остаточное удлинение при разрыве, %	10
Эластичность по отскоку, %	44
Коэфф. теплового старения (72 ч. при 100°)	
по пределу прочности	1,05
по относительному удлинению	1,00

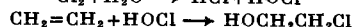
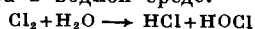
Вулканизаты тройных сополимеров по своим физико-механич. свойствам равноценны вулканизатам двойных сополимеров, уступаая им лишь несколько по коэфф. теплового старения по относительному удлинению. Вместе с тем тройные сополимеры Э.-п. к. выгодно отличаются от двойных сополимеров способностью перерабатываться по обычной технологии резиновых произ-в: такие вулканизаты образуют резиновые смеси, обладающие хорошими технологич. свойствами.

Получают Э.-п. к. полимеризацией соответствующих *мономеров* в среде растворителя — предельного углеводорода в присутствии комплексных катализаторов (алкилов алюминия в смеси с хлоридами титана или других соединений тяжелых металлов переменной валентности) при темп-рах ниже 100°.

Э.-п. к. используют для изготовления резиновых деталей и изделий, к к-рым предъявляют повышенные требования по сопротивлению истиранию, теплостойкости, озоностойкости и диэлектрич. показателям. Кроме того, Э.-п. к. является перспективным материалом для изготовления автомобильных шин, а также резиновых технич. изделий общего назначения.

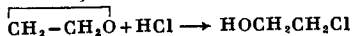
Лит.: Захаров Н. Д., Новые типы каучуков и области их практического использования, Ярославль, 1962; Бельов Г. П., Каучук и резина, 1964, № 2, 38; Лившиц И. А. [и др.], там же, 1965, № 11, 3. А. К. Никитин.

ЭТИЛЕНХЛОРИДРИН (1-окси-2-хлорэтан, β-хлорэтиловый спирт, 2-хлорэтанол) C₂H₄ClCH₂OH, мол. в. 80,517—бесцветная с эфирным запахом жидкость; т. пл. —62,6°, т. кип. 128,7°/760 мм, 60°/50 мм; d₄²⁰ 1,20190; n_D²⁰ 1,44197; смешивается с водой и многими органич. растворителями; вязкость 3,913 *спуаз* (15°); теплота парообразования 9,901 ккал/моль (т. кип.); т. всп. 58,9° (в закрытом сосуде); диэлектрич. проницаемость 25,8 (25°); дипольный момент (20°) 1,75 D. Э. образует азеотропные смеси с водой, т. кип. 97,75/748 мм, 42,3% Э.; с толуолом 106,05°, 31%; циклогексаном и др. В пром-сти Э. получают из этилена и хлора в водной среде:

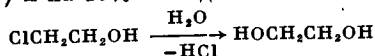


Э. отгоняют в виде азеотропа с водой и высаливают. Побочными продуктами «гипохлорирования» этилена

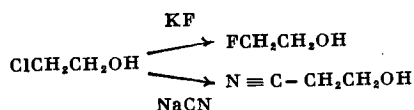
являются дихлорэтан и β , β' -дихлордиэтиловый эфир (см. Хлорекс). Безводный Э. получают расщеплением окиси этилена хлористым водородом:



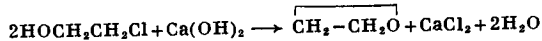
Хлор в Э. более подвижен, чем в обычных алкилгалогенидах: Э. нацело гидролизует в р-ре NaHCO_3 за 1 час (105°) и на 15% — водой за 12 часов (97°):



Из Э. и спиртов м. б. получены *целлозолы*, действием Na_2S тиодигликоль, реакцией с NH_3 — *этанолamines*. Хлор в Э. замещается другими галогенами и CN-группой:



Дегидрохлорирование Э. в присутствии щелочей [напр., $\text{Ca}(\text{OH})_2$] долгое время было основным способом получения окиси этилена:

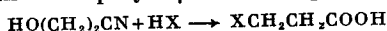


Э. применяют как промежуточный продукт в органич. синтезе, напр. при получении хлорекса, и др. Э. хорошо растворяет многие неорганич. и органич. вещества, однако применение его как растворителя ограничено сильной токсичностью.

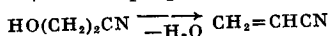
Э. ядовит, обладает скрытым периодом действия, предельно допустимая концентрация его паров в воздухе 0,0005%.

В. Н. Фросин.

ЭТИЛЕНЦИАНГИДРИН (нитрил β -оксипропионовой кислоты) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, мол. в. 71,08 — вязкая жидкость, т. кип. 220—222°/723 мм, 110°/15 мм, 107—109°/12 мм, 90—91°/4 мм; смешивается с водой и этиловым спиртом; мало растворим в эфире; нерастворим в CS_2 . Э. получают из окиси этилена и цианистого водорода или нагреванием этиленхлоргидрина с цианидами щелочных металлов. С конц. галогеноводородными к-тами Э. образует β -галогенопропионовые к-ты:



($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). При гидролизе разбавленной HCl образуется смесь β -оксипропионовой и акриловой к-т. Дегидратацией Э. превращается в *акрилонитрил*:



При действии PCl_5 или SOCl_2 на Э. образуется нитрил β -хлорпропионовой к-ты. Со спиртами в присутствии полифосфорной к-ты Э. дает β -алкоксипропионитрилы $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$. Метоксипропионитрил может быть получен также из Э. реакцией с диазометаном. При гидрировании Э. на Ni-катализаторе образуется смесь моно-, бис- и трис- (3-оксипропил) аминов.

Э. применяют для получения акрилонитрила, акриловой к-ты и ее эфиров, используемых в произ-ве различных высокомолекулярных соединений.

Лит.: Вацулик П. Химия мономеров, пер. с чеш., т. 1, М., 1980, с. 395, 430, 478. К. А. Билевич.

ЭТИЛИДЕНХЛОРИД (1,1-дихлорэтан, хлористый этилиден) $\text{CH}_3-\text{CHCl}_2$, мол. в. 98,996 — бесцветная жидкость, т. кип. 57,3°, т. пл. — 96,7°; d_4^{20} 1,175; n_D^{20} 1,4164. Э. плохо растворим в воде 0,51% (20°), очень хорошо — в спирте, эфире и хлорзамещенных углеводородах; давление пара Э. (мм рт. ст.): 100/7,2°, 400/39,8°; $t_{\text{крит.}}$ 261,5°, $p_{\text{крит.}}$ 50 атм.

Темп-ра кипения азеотропных смесей Э. с метанолом 49,05° (88% Э.); с этанолом 54,6° (88,5% Э.); с ацетоном 57,55° (70% Э.); сероуглеродом 44,75° (28% Э.).

При кипячении с H_2O Э. гидролизует, образуя ацетальдегид. Э. с HF в присутствии HgO при 20° или SbCl_5 при 50° образует 1,1-дифторэтан; с HF и SbF_5 при 150° под давлением или с HF в присутствии SnCl_4 , кроме $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}_2$, образует 1-фтор-1-хлорэтан.

Получают Э. нагреванием CH_3-CHO с PCl_5 , при соединении хлористого водорода при нагревании к $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ в присутствии AlCl_3 или ZnCl_2 ; фотохимич. хлорированием этана или термич. хлорированием хлористого этила или этана.

Э. применяют мало, в основном как растворитель; он несколько менее токсичен, чем 1,2-дихлорэтан. Предельно допустимая концентрация паров Э. в воздухе ~0,01 мг/л.

Лит.: Houben-Weyl, Bd 5, Tl 3, Stuttgart, 1962, S. 814. Д. И. Кузнецов.

ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ (этанол, метилкарбинол, винный спирт) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, мол. в. 46,07 — важнейший представитель предельных одноатомных спиртов.

Физические свойства. Э. с. — бесцветная, легко подвижная жидкость со жгучим вкусом и характерным запахом; т. пл. — 114,15°; т. кип. 78,39°; d_4^{15} 0,79356;

n_D^{20} 1,3611; $t_{\text{крит.}}$ 243,1°; $p_{\text{крит.}}$ 63,1 атм; $d_{\text{крит.}}$ 0,2755; дипольный момент (в бензоле) $1,74 \cdot 10^{-18}$ (288—450°K); диэлектрич. проницаемость 24,3 (25°); $\Delta H_{298}^\circ = -66,356$

ккал/моль (жидкость), —56,24 ккал/моль (газ); теплопроводность 0,00043 ккал/сек·см·град (20°); электропроводность $1,35 \cdot 10^{-9}$ ом⁻¹ см⁻¹; теплёмкость ккал/г·град Э. с.: в жидкой фазе C_p 0,54 (0°), 0,58 (20°), 0,62 (40°), 0,68 (60°), 0,74 (80°); в паровой фазе C_p 0,406 (90°, 1 атм), C_p 0,359 (90°, 1 атм); теплота растворения в воде 2,54 ккал/моль (13°); теплота испарения 9,4 ккал/моль (15°), теплота сгорания 328 ккал/моль;

теплота плавления 1,15 ккал/моль; $t_{\text{всп.}}$ 16,1° (в открытой чашке); т. воспл. 426°; границы взрывоопасных концентраций Э. с. в воздухе 3,28—18,95 об. %;

предельно допустимая концентрация паров Э. с. в воздухе 100 мг/м³. Э. с. смешивается в любых отношениях с водой, спиртами, эфиром, глицерином, бензином и др. органич. растворителями, горит бесцветным пламенем.

Э. с. образует азеотропные смеси с многими органич. соединениями, в частности: с бензолом (32,4%, т. кип. 68,25°); с этилацетатом (30,8%, 71,8°); с четыреххлористым углеродом (15,75%; 65,08°); с хлороформом (6,8%, 59,3°); с метилэтилкетон (40,0%, 74,8°); с водой (95,57%, 78,15°); тройной азеотроп с водой и бензолом (спирт 18,5%, вода 7,4%, бензол 74,1, т. кип. 64,85°). Зависимость вязкости (в сантипуазах) Э. с. от темп-ры приведена в табл. 1, давления пара (в мм рт. ст.) — в табл. 2.

Таблица 1

°C	η	°C	η	°C	η
0	1,776	30	0,997	60	0,590
10	1,480	40	0,824	70	0,506
20	1,221	50	0,695		

Таблица 2

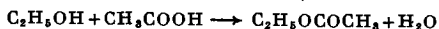
Темп-ра, °C	Давление пара, мм рт. ст.	Темп-ра, °C	Давление пара, мм рт. ст.
0	12,24	60	350,20
10	23,77	70	540,90
20	44,00	80	811,8
30	78,66	90	1186,5
40	133,42	100	1692,3
50	219,82		

Э. с. кристаллизуется с солями кальция или магния с образованием $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ или $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Подобно другим спиртам жидкий Э. с. сильно ассоци-

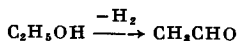
ирован, что обусловлено связями между атомом водорода одной молекулы и атомом кислорода другой; энергия связи 4—5 ккал/моль.

Химические свойства. При взаимодействии Э. с. с щелочными металлами образуются этилаты: $2C_2H_5OH + 2Na \rightarrow 2C_2H_5ONa + H_2$; водой этилаты омыляются до C_2H_5OH и $NaOH$. При действии на Э. с. кислот образуются сложные эфиры (см. *Эфиры сложные*). Конц. H_2SO_4 образует с Э. с. этилсерную к-ту: $C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightarrow C_2H_5HSO_4 + H_2O$; с дымящей H_2SO_4 Э. с. образует диэтилсульфат $(C_2H_5)_2SO_4$.

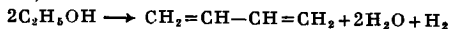
При взаимодействии Э. с. с уксусной к-той в присутствии конц. H_2SO_4 или др. катализаторов получается этилацетат:



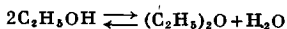
При дегидрировании Э. с. в присутствии катализаторов (серебро, медь) образуется ацетальдегид:



Если пропускать пары Э. с. над сложным катализатором при 380—400° и нормальном давлении, происходит дегидратация и дегидрогенизация Э. с. (способ С. В. Лебедева) с образованием *бутадиена-1,3* (дивинила):

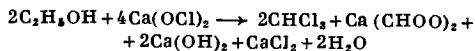


Нагреванием Э. с. до 140° в присутствии H_2SO_4 образуется диэтиловый эфир:



Над активированной окисью алюминия Э. с. дегидрируется до этилена: $C_2H_5OH \rightarrow CH_2=CH_2 + H_2O$. При каталитич. взаимодействии Э. с. с аммиаком образуются моно-, ди- и триэтиламыны $[C_2H_5NH_2, (C_2H_5)_2NH \text{ и } (C_2H_5)_3N]$. С $POCl_3$ или SO_2Cl_2 Э. с. в присутствии третичных аминов образует полные эфиры фосфорной или серной к-т.

С гипохлоритом кальция Э. с. реагирует след. образом:



С иодом и фосфором Э. с. образует иодистый этил C_2H_5I .

Получение Э. с. Этиловый спирт может быть получен одним из след. методов: брожением пищевого сырья (зерна, картофеля и др.), а также отходов сахарного производства — мелассы; гидролизом растительных материалов, переработкой сульфитного щелока, гидратацией этилена. Наибольшее значение имеют получение Э. с. гидратацией этилена и сбраживанием с.-х. сырья и продуктов его переработки.

Получение Э. с. сбраживанием пищевого сырья. Основными видами пищевого сырья для получения Э. с. являются картофель и зерновые культуры. Среднее содержание крахмала в различных видах пищевого сырья и выход Э. с. из этих материалов приведены в табл. 3.

Пищевое сырье вначале очищают от пыли, грязи и механич. примесей, оболочку толстокожурного зерна разрушают на вальцах, жерновах или др. приспособ-

Таблица 3

Материал	Среднее содержание крахмала, %	Выход безводного Э. с., л/т материала
Картофель	18,5	93—117
Овес	36,0	185—217
Ячмень	46,0	258—282
Просо	48,0	255—299
Рожь	49,0	265—303
Кукуруза	57,0	300—361

лениях, после чего очищенный материал разваривают острым паром под давлением в течение 45—110 мин (в зависимости от вида сырья); при этом к зерну прибавляют воду (2,5—2,7 л/кг зерна или 0,25—0,5 л/кг картофеля). После разваривания массу выдают через выдувное отверстие разваривающего аппарата; при этом происходит перепад давления от 4—5 ат до 0,2—0,5 ат (избыточных), вследствие чего оболочки клеток разрываются и сырье превращается в однородную жидкую массу, поступающую в заторный чан. В этот же чан для осахаривания крахмала вводят ферментативный препарат — солод, к-рый получают из пророщенного в особых условиях зерна (ячменя, ржи, проса). Средний расход зерна на приготовление солода 2,5% к весу перерабатываемого картофеля и 8% к весу зерна. После добавления солода массу выдерживают 10—15 мин. при 61° для ее стерилизации, а также растворения и осахаривания крахмала. По окончании осахаривания массу охлаждают до 30°, после чего в нее вводят дрожжи. Полученную массу охлаждают до 22—26° (двухсуточное брожение) или 15—18° (трехсуточное брожение) и перекачивают в бродильные чаны. Протекающие при этом химич. процессы см. *Брожение*. Кроме Э. с., при брожении образуются: глицерин, янтарная к-та, метиловый спирт, сивушные масла, сложные эфиры и др. Длительность брожения при непрерывном методе составляет 60—65 часов, содержание Э. с. в зрелой бражке 8—10 об. %. Бражка поступает в брагоперегонный аппарат, из к-рого отгоняют Э. с. и летучие примеси. Остающийся в аппарате твердый продукт — барда (4,5—7,4%), используется на корм скоту. Крепость получаемого при перегонке спирта-сырца должна быть не ниже 88% (объемн.). Из спирта-сырца очисткой его от примесей получают спирт-ректификат (95,5%) и ректификат высшей очистки (96,5%). На рис. 1 приведена схема производства Э. с. из пищевого сырья, включающая процессы разваривания и осахаривания крахмала.

Для получения Э. с. из отходов сахарного производства — мелассы, содержащей 40—60% сахарозы и до 35% несахаров, дрожжи разводят на разбавленной ме-

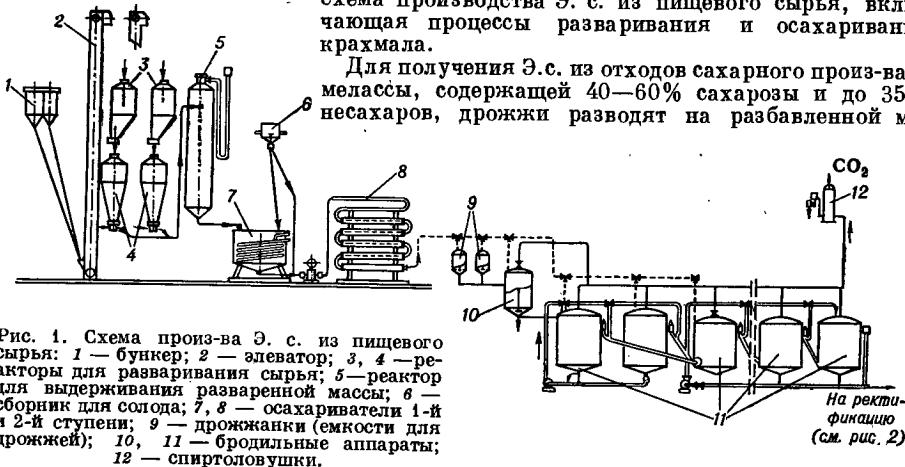
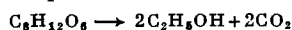


Рис. 1. Схема произ-ва Э. с. из пищевого сырья: 1 — бункер; 2 — элеватор; 3, 4 — реакторы для разваривания сырья; 5 — реактор для выдерживания разваренной массы; 6 — сборник для солода; 7, 8 — осахариватели 1-й и 2-й ступени; 9 — дрожжанки (емкости для дрожжей); 10, 11 — бродильные аппараты; 12 — спиртоловушки.

ласе (патоке). После сбраживания дрожжей затор подают в бродильные чаны, куда заливают основное количество мелассы. Приготовление дрожжей и сбраживание занимает 16—20 час. Выделение Э. с. и его

очистку производят теми же методами, что и для других видов пищевого сырья на брагоперегонных, ректификационных или брагоректификационных аппаратах. Выход Э. с. 270—300 л безводного спирта на 1 т мелассы.

Теоретич. выход Э. с. определяется из ур-ния реакции спиртового брожения:



Практический выход Э. с. на 1 т условного крахмала составляет 658 л, или 94,5% от теории. Количество пищевого Э. с. составляет ок. 50% от производимого в СССР.

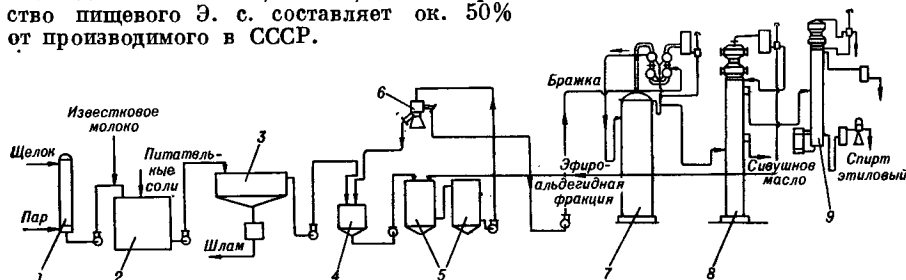


Рис. 2. Схема произ-ва Э. с. из сульфитного щелока: 1 — колонна для продувки щелока паром; 2 — нейтрализатор; 3 — отстойник; 4 — дрожжанка; 5 — броидильные аппараты; 6 — сепаратор; 7 — брагоректификационная колонна; 8 — спиртованная колонна; 9 — метанольная колонна.

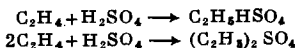
Получение Э. с. гидролизом древесины и др. растительных материалов. Теоретич. основы процесса и технологич. схема произ-ва Э. с. по этому способу см. *Гидролиз растительных материалов и Брожение*. Выход Э. с. при переработке хвойной древесины составляет 160—200 л/т сухого сырья. При комплексной переработке продуктов гидролиза, кроме Э. с., при этом могут быть получены (на 1 м³ Э. с.): 200 кг сухих дрожжей, 35—40 кг фурфурола, 300—350 кг пищевой CO₂, гипс и лигнин.

Получение Э. с. из сульфитных щелоков. Сульфитный щелок, получаемый при сульфитном способе произ-ва целлюлозы после ее отделения, содержит пентозные и гексозные сахара, фурфурол, муравьиный альдегид, лигносульфонные кислоты, свободную сернистую к-ту и др. вещества. Сернистая кислота, фурфурол и формальдегид, препятствующие сбраживанию сахаров и снижающие биол. активность дрожжей, удаляются продувкой щелоков воздухом или паром с последующей нейтрализацией р-ра известковым молоком до pH 4,2—4,5. После отделения гипсового шлама сульфитный щелок направляется на брожение. Процесс проводят при 30—32° и концентрации дрожжей 15—20 г/л. Схема производства Э. с. сепарационным способом приведена на рис. 2. Щелок поступает на 1-ю ступень брожения в головной аппарат и смешивается с дрожжевой суспензией. Сброженный щелок (бражка) из головного аппарата направляется на 2-ю ступень брожения, а затем в сепаратор для отделения от дрожжей, которые возвращаются в головной аппарат. Осветленная бражка с содержанием спирта 1—1,2% проходит брагоректификационную колонну и в виде 15—20%-ного р-ра Э. с. поступает на систему ректификационных колонн, где нейтрализуется, укрепляется, освобождается от метанола и др. примесей.

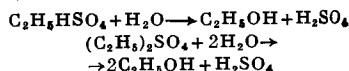
Барда из куба брагоректификационной колонны используется для производства белковых кормовых дрожжей и получения концентрированных лигносульфонатов. Из сульфитных щелоков может быть получено (в расчете на 1 т воздушно сухой древесины): 90—110 л Э. с., 40—50 кг белковых дрожжей (сухих), 600—700 кг лигносульфонатов (сухих).

Получение Э. с. гидратацией этилена. Известны 2 промышленных способа получения Э. с. из этилена: сернокислотная гидратация этилена и его прямая гидратация.

Сернокислотный способ гидратации этилена. Этот способ состоит из след. основных этапов: 1) взаимодействия этилена с серной к-той



2) гидролиза этих образующихся сложных эфиров водой до Э. с. и серной к-ты:



Наряду с этими основными реакциями происходит образование диэтилового эфира, ацетальдегида, полимеризация этилена и др. Процесс проводится при след. условиях: а) Взаимодействие этилена с серной к-той: темп-ра 75—80°; концентрация H₂SO₄ 97—98%;

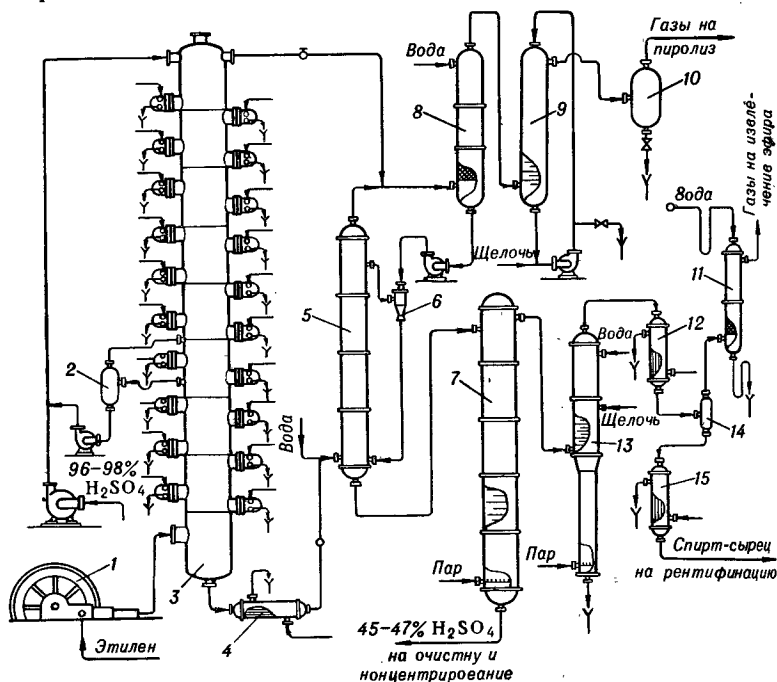
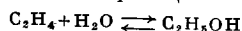


Рис. 3. Схема произ-ва Э. с. сернокислотной гидратацией этилена: 1 — компрессор; 2, 14 — сепараторы; 3 — реакционная колонна; 4, 12, 15 — холодильники; 5 — гидролизер; 6 — водоструйный насос; 7 — отпарная колонна; 8, 9, 11 — скрубберы; 10 — брагоуправливающий отпарная колонна; 13 — нейтрализационная колонна.

давление 23—24 атм при содержании этилена в газе 65—75%; содержание этилена в отходящем газе 2—5%, d_4^{20} экстракта не выше 1,35. Процесс проводят в абсорберах с 20 тарелками, снабженных холодильниками

для отвода выделяющегося при реакции тепла. б) Гидролиз образовавшихся эфиров: темп-ра 100—102°, давление 3—4 атм; концентрация к-ты в гидролизате 43—47%; время гидролиза 30 мин. Схема установки для получения Э. с. приведена на рис. 3. Продукты реакции, содержащие воду, серную к-ту, спирт, эфир, полимеры и часть неразложившегося этилсульфата, направляются на отпарную колонну, откуда кислая парогазовая смесь поступает на промывку, нейтрализацию и конденсацию. Спирт-сырец, содержащий 30—40% Э. с., 4—5% диэтилового эфира и 60—65% воды, направляется на ректификацию. Отработанная кислота упаривается до концентрации 74—75% и используется далее в произ-ве суперфосфата. Диэтиловый эфир либо гидратируется в Э. с., либо возвращается в цикл производства. Превращение этилена в Э. с. составляет около 90% (с учетом использования эфира).

Получение Э. с. прямой гидратацией этилена. Процесс синтеза Э. с. из этилена осуществляется по реакции:



Равновесие смещается в сторону образования спирта при понижении темп-ры и повышении давления. Удовлетворительная скорость реакции при применении промышленных катализаторов достигается при 280—300° и давлении 70—80 атм. Константа равновесия м. б. найдена по ур-нию:

$$\lg K_p = \frac{2093}{T} - 6,304 + \left(\frac{10,47}{T} - \frac{6,37 \cdot 10^3}{T^2} \right) P$$

Скорость реакции газовой гидратации этилена может быть определена по ур-нию:

$$V = \frac{K}{P_{H_2O}^{0,5}} \left(P_{C_2H_4} - K_p^{-1} \frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{H_2O}} \right)$$

где P_{H_2O} , $P_{C_2H_4}$ и $P_{C_2H_5OH}$ — парциальные давления воды, этилена и спирта соответственно; K_p — константа равновесия, K — определяется из ур-ния:

$$\lg K = 5,39 - \frac{14860}{4,57T}$$

Для прямой гидратации предложены след. катализаторы: восстановленная вольфрамовая к-та или ее смесь с силикагелем; кремневоольфрамовая к-та на силикагеле, фосфорная к-та, нанесенная на различные носители: крупнопористый силикагель, диатомит, цеолит. Наибольшей активностью обладает фосфорнокислый катализатор на силикагеле. Недостаток его — довольно быстрое снижение активности при эксплуатации (срок службы катализатора 500—600 час.). Продолжительность работы катализатора на носителях из природных материалов м. б. удлинена до 8000 час.

и более путем ввода фосфорной к-ты в реактор в распыленном виде вместе с парогазовой смесью. В зависимости от выбранного катализатора объемная скорость колеблется в пределах 1800—2500 час⁻¹. На рис. 4 приведена схема произ-ва Э. с. прямой гидратацией этилена. 99—99,5%-ный этилен подается в нагнетательную линию циркулирующего этилена. Смесь газов освобождается от масла, вступает в теплообмен с продуктами реакции, нагревается до 270—290° в трубчатой печи и подается в гидрататор. После нейтрализации спирто-водным р-ром щелочи и охлаждения продуктов реакции в рекуператоре и конденсаторе происходит разделение фаз в сепараторе. Непрореагировавший этилен возвращается в цикл произ-ва. Конденсирующаяся часть продуктов реакции, содержащая Э. с., направляется на ректификацию.

Характерными показателями прямой гидратации этилена являются: конверсия этилена, равная 4—4,5%, и выход этилового спирта, равный 94—95%.

В процессе гидратации этилена образуются побочные продукты: диэтиловый эфир, ацетальдегид, полимеры этилена и др. соединения, значительная часть к-рых удаляется при ректификации и очистке Э. с.

Основным методом очистки синтетического Э. с. от примесей является гидрирование его в паровой фазе на никельсодержащих катализаторах при темп-ре до 105° и давлении до 5 атм, а также ректификация Э. с. в присутствии щелочи.

Получение абсолютного Э. с. в пром-сти производится ректификацией смеси спирта, воды и бензола (см. *Ректификация*, рис. 10). Вначале отгоняется тройной азеотроп указанных компонентов до полного удаления воды, затем азеотроп спирта и бензола до полного удаления бензола.

Гидратация этилена — наиболее эффективный способ произ-ва Э. с., позволяющий экономить по сравнению с его получением из пищевого сырья на 1 т Э. с. ок. 4 т зерна или до 12 т картофеля.

На получение 1 т Э. с. из пищевого сырья затрачивается от 160 чел.-час. (из зерна) до 280 чел.-час. (из картофеля), из нефтехимич. сырья — 10 чел.-час.; экономия в капитальных затратах на строительство заводов синтетич. Э. с. по сравнению с заводами пищевого Э. с. составляет 460 р. на 1 т годовой мощности.

Наиболее высокой стоимостью отличается Э. с. из пищевого сырья, за ним следует гидролизный спирт. Стоимость синтетич. Э. с. и получаемого из сульфитного щелока примерно находятся на одном уровне. Метод сернокислотной гидратации этилена менее перспективен по сравнению с его прямой гидратацией, т. к. сернокислотный метод связан с многостадийностью процесса, применением коррозионностойких материалов, значительным расходом серной к-ты и большими затратами на ее упаривание.

Применение Э. с. и его действие на организм. Э. с. широко применяется в различных областях народного хозяйства в качестве: растворителя в различных отраслях пром-сти (лакокрасочной, фармацевтической, взрывчатых веществ, кино-, фото-, бытовой химии и др.); исходного сырья для получения синтетич. каучука, ацетальдегида, хлороформа, диэтилового эфира, чистого этилена, этилацетата, диэтиламина, уксусной к-ты и др. органич. продуктов; топлива для реак-

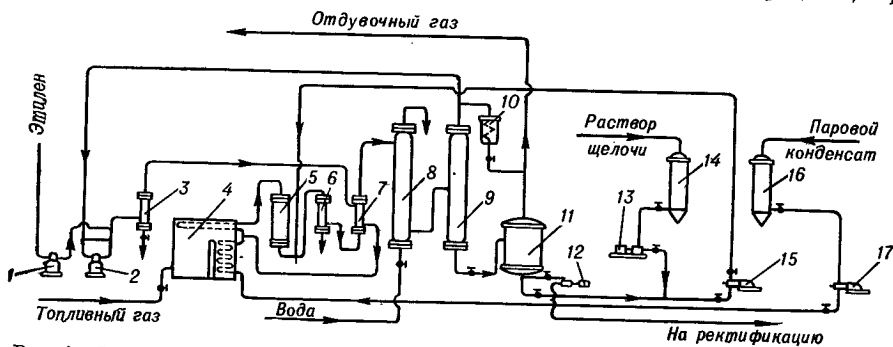


Рис. 4. Схема произ-ва Э. с. прямой гидратацией этилена: 1, 2 — насосы; 3 — маслоотделитель; 4 — печь; 5 — гидрататор; 6 — нейтрализатор; 7 — рекуператор; 8 — конденсатор; 9, 11 — сепараторы; 10 — подогреватель; 14, 16 — напорные бачки.

тивных двигателей; антифриза и др. Значительная часть производимого Э. с. расходуется на приготовление спиртных напитков. Структура промышленного применения Э. с. в США в 1964 (в тысячах м³): производство ацетальдегида 577,6; химический синтез 231,8; растворители для смол и др. подобных веществ 114,0; для косметич. продуктов 87,4; для произ-ва пищевых продуктов и медикаментов 49,4; для произ-ва дезинфицирующих средств, detergentов и дезодорантов 45,6; прочих надобностей 38,0.

Э. с. — наркотик, возбуждающе действующий на организм. Длительное воздействие Э. с. на организм может вызывать тяжелые органич. заболевания нервной системы, пищеварительного тракта, сердечно-сосудистой системы, печени и др.

Лит.: Стабников В. Н., Перегонка и ректификация спирта, М., 1962; Технология гидролизного и сульфитно-спиртового производства, Сб., под ред. В. И. Шаркова, М.—Л., 1959; Броильные производства, т. 1, М., 1959; Сапожников И. С. А., Использование сульфитных щелоков, М., 1965; Бруштейн Б. А., Клименко В. Л., Цыркин Е. Б., Производство спиртов из нефтяного и газового сырья, Л., 1964; Химическая переработка нефтяных углеводородов (Тр. Всес. совещания по комплексной химической переработке нефтяных газов), М., 1956; Труды н.-и. ин-та синтетич. спиртов и органич. продуктов, 1958, вып. 1; Nelson S., Chem. Eng. Progress, 1954, 50, № 10, 526; Климовский Д. Н., Стабников В. Н., Технология спирта, 3 изд., М., 1960; Гельштейн А. И., Бакиш Ю. М., Темкин М. И., ДАН СССР, 1960, 132, 157 и 384. М. Я. Клименко.

ЭТИЛФОРМИАТ — этиловый эфир муравьиной кислоты (см. *Муравьиная кислота, Формиаты*).

ЭТИСТЕРОН (17α-этинилтестостерон, прегнион, прегнен-4-ин-20-ол-17β-он-3) C₂₁H₃₂O₂, мол. в. 312,45 — кристаллический порошок, т. плавления 268—274°; [α]_D от +28° до +32° (с 0,5 в смеси равных объемов спирта и хлороформа); практически нерастворим в воде, очень мало растворим в спирте, ацетоне, хлороформе и пиридине.

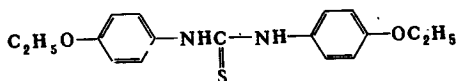
Э. — один из *эстрогенных гормонов*; в отличие от прогестерона, Э. сохраняет высокую физиологич. гормональную активность и при приеме через рот. Активность Э. при введении путем инъекций составляет 1/3 активности прогестерона, а при введении через рот Э. в 40 раз активнее его.

Для количественного определения 0,01 г Э. растворяют в 2 мл конц. H₂SO₄ и осторожно разбавляют 2—3 мл воды, охлаждают, прибавляют 3 мл хлороформа и взбалтывают. После отстояния наблюдается интенсивное красное окрашивание хлороформного слоя.

Получают Э. взаимодействием ацетата *дегидроэпиандростерона* с ацетиленидом калия с последующим окислением по Оппенауэру (см. *Оппенауэра реакция*) образовавшегося прегнен-4-ин-20-диола-3β,17β.

Лит.: Государственная фармакопее СССР, 9 изд., М., 1961, с. 382; Фишер Л., Фишер М., Стероиды, пер. с англ., М., 1964; Назаров И. Н., Бергельсон Л. Д., Химия стероидных гормонов, М., 1955. Г. М. Кабатский.

ЭТОКСИД [ди-(4,4'-этоксибензил) тиомочевина] C₁₇H₂₀O₂N₂S, мол. в. 316,43 — белый кристаллич.



порошок или чешуйчатые пластинки; т. пл. 168—171°; практически нерастворим в воде, эфире, спирте и хлороформе, растворим в ацетоне и горячем спирте. При кипячении с разб. HNO₃ и добавлении HCl и BaCl₂ р-р Э. мутнеет. Количественно Э. определяют потенциометрич. титрованием AgNO₃ в смеси вода—ацетон — уксусная к-та. Э. может быть получен действием NH₄SCN на *n*-фенетидин в солянокислой среде. Э. обладает высокой активностью по отношению к возбудителю туберкулеза; применяют для лечения

различных форм туберкулеза. Как правило, назначается в комбинации с другими противотуберкулезными препаратами.

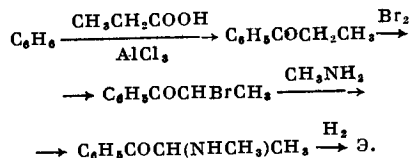
Лит.: Галстухова Н. В., Щукина М. Н., Мед. пром-сть СССР, 1960, № 8, 15. В. Г. Яшунский.

ЭТРОЛ — см. *Целлюлозы эфиры*.

ЭФЕДРИН (эритро-1-фенил-2-метиламинопропанол) C₁₀H₉CH(OH)CH(NHCH₃)CH₃, мол. в. 165,24 — алкалоид, содержащийся в различных видах эфедры сем. эфедровых (Ephedraceae), растущей в умеренной и субтропич. зонах. Содержание Э. в растениях от 0,2 до 2,5%. Известны след. Э.: L-Э. — бесцветные кристаллы, т. пл. 39—40° (гидрат) или 73—74° (безводн.), т. кип. 255°; [α]_D = —34,2° (вода), —6,8° (спирт); растворим в воде, спирте и эфире, нерастворим в хлороформе. Образует соли: хлоргидрат, т. пл. 220°, [α]_D = —34,5° (5%-ный водный р-р), бромгидрат, т. пл. 205°, и др.; D-Э., к-рый по своим свойствам не отличается от L-D., за исключением [α]_D = +6,5°, получен синтетически; D, L-Э. — т. пл. 73—74°; хлоргидрат — т. пл. 188—189°. При взаимодействии водного р-ра хлоргидрата Э., содержащего CuSO₄, с NaOH р-р окрашивается в синий цвет; при его взбалтывании с эфиром эфирный слой окрашивается в фиолетово-красный цвет. Количественное определение Э. производят титрованием AgNO₃ в присутствии индикатора бромфенолового синего.

При нагревании Э. с соляной к-той он частично превращается в изомерный с ним псевдоэфедрин, т. пл. 118°, [α]_D = +62° (вода) и +52° (спирт); хлоргидрат, т. пл. 182°, отличается от Э. конфигурацией OH-группы, встречается обычно вместе с Э.

Э. получают из эфедры экстракцией слабым р-ром HCl, экстракт уваривают в вакууме; при этом наряду с Э. извлекается и псевдоэфедрин. Э. от псевдоэфедрина отделяют кристаллизацией оксалатов. Синтетически Э. может быть получен, напр., след. образом:



Полученный при этом рацемич. Э. может быть разделен на оптически активные изомеры, напр. с помощью D-винной или D-дибензоилвинной к-т.

Э. оказывает возбуждающее действие на центральную нервную систему, повышает возбудимость дыхательного центра, вызывает сужение сосудов. Применяют Э. в виде хлоргидрата при остром снижении кровяного давления, гипотонии, при бронхальной астме, коклюше, крапивнице, при миастении, морской болезни, отравлениях наркотиками, снотворными и др. Лит.: Орехов А. П., Химия алкалоидов, 2 изд., М., 1955; Дайсон Г., Мей П., Химия синтетических лекарственных веществ, пер. с англ., М., 1964; Buděšinsky Z., Protiva M., Synthetische Arzneimittel, B., 1961. А. Е. Васильев, В. А. Засосов.

ЭФИРНЫЕ МАСЛА — летучие жидкие смеси органич. веществ, вырабатываемые растениями и обуславливающие их запах. Нек-рые Э. м. при незначительном понижении темп-ры застывают (анисовое, бадьяновое и др.). Э. м. растворимы в органич. растворителях — этиловом спирте, петролейном эфире, бензоле и др., в растительных и животных жирах и редко в воде. При обычной темп-ре Э. м. представляют собой прозрачные, легкоподвижные или вязкие, бесцветные или желтые, зеленые, бурые жидкости.

Под действием света, на воздухе Э. м. быстро окисляются, осмоляются и изменяют свой запах.

Масла, получаемые из растений экстракцией растворителями, содержат, кроме летучих, нелетучие, слабо пахнущие или лишенные запаха вещества, к-рым

Физико-химическая характеристика некоторых эфирных масел

Наименование масла	Выход к сырью, %	Уд. вес	Показатель преломления	Угол вращения	Растворимость. Отношение объема масла к объему спирта (концентрация спирта)	Состав
Ажгонное (<i>Carum ajowan</i>)	3—4	0,91—0,93 (15°)	1,498—1,504	до +5°	1:1—2,5 (80%)	Тимол и карвакрол
Аирное (<i>Acorus calamus</i>)	1,5—3,5	0,945—0,970	1,50—1,508	+7 до +30°	1:0,1—0,5 (90%)	Азарон (до 80%), камфара, каламенол, каламен и др.
Анисовое (<i>Pimpinella anisum</i> L.)	2—6	0,979—0,991	1,552—1,56	0° до -2°	1:3 (90%)	Анетол, анисетон, альдегид и кислота и др.
Бергамотное из корок (<i>Citrus aurantium</i> L. <i>C. bergamia</i> Risso)	до 0,5	0,875—0,883	1,4640—1,4680	+4 до +28°	1:1 (90%)	Линалилацетат, линалоол, лимонен, бергаптен и др.
Базилковое (<i>Ocimum Gratissimum</i>)	0,3—0,7	легкое масло 0,9588—0,9852 тяжелое масло 1,030—1,056	1,514—1,528 1,529—1,5360	— —	— —	Эвгенол, оцимен.
Ветиверовое (<i>Vetiveria Zizanioides</i> Stapf., явское)	1,5—3	0,985—1,022	1,521—1,528	+17,3 до +46°	1:0,5—2 (90%)	Ветиверол, ветивон и др.
Гвоздичное (<i>Eugenia Caryophyllata</i> Thunb.) Мадагаскарское	16—19	1,036—1,050	1,529—1,535	0°	—	Эвгенол, кариофиллен и др.
Гераниевое (<i>Pelargonium roseum</i> Wild.) алжирское	0,08	0,886—0,900	1,4630—1,4720	-8 до -12°	1:2—4 (70%)	Гераниол, цитронеллол и эфиры
Кардамоновое (<i>Flettaria cardamomum</i> Maton var. <i>minuscula</i>)	3,6	0,924—0,931 (25°)	1,4640—+30° 1,4642 до 39°	1:2— 2,5(70%)	1:2—2,5(70%)	Цинеол, α-терпинеол, терпинилацетат, борнеол и др.
Кориандровое (<i>Coriandrum Sativum</i>)	0,8—1,0	0,864—0,877	1,462—1,468	+9 до +12°	1:3 (70%)	Линалоол, пинен, мирцен и др.
Лавандовое (<i>Lavandula Vera</i> L.)	0,5—0,6	0,877—0,896	1,46—1,470	-3 до -9°	1:3 (70%)	Линалоол, линалилацетат, борнеол и др.
Лемонграссовое (<i>Cymbopogon citratus</i> Stapf.)	0,2—0,4	0,879—0,901	1,4855—1,49	—	—	Цитраль, нерол, гераниол и др.
Мятное (<i>Mentha piperita</i> var.)	до 2	0,90—0,91	1,459—1,470	не менее -18°	1:4 (70%)	Ментол, ментон, ментилацетат и др.
Пальмарозовое (<i>Cymbopogon Martini</i> Stapf.)	—	0,882—0,896	1,4715—1,4780	-3 до +3°	1:2 (70%)	Гераниол
Померанцевое сладкое (<i>Citrus bigaradea</i> Risso)	0,3—0,4	0,848—0,858	1,4740—1,4770	+84 до +97°	—	Лимонен, цитраль
Розмариновое испанское (<i>Rosmarinus officinalis</i>)	0,4—0,7	0,893—0,916	1,4670—1,470	-7 до +13°	1:4—10 (80%)	Борнеол, борнилацетат, камфен, пинен
Санталовое остиндское (<i>Santalum album</i> L.)	до 6	0,968—0,979	1,502—1,509	-15 до -22	1:3—5 (70%)	Санталол, сантален и др.
Тминное (<i>Carum carvi</i> L.)	3—6	0,901—0,920	1,4840—1,4900	+70 до +81°	1:1 (90%)	Карвон, карвеол, лимонен
Фенхелевое сладкое (<i>Foeniculum vulgare</i>)	3—6	0,96—0,98	1,53—1,54	+11 до +21°	1:1 (90%)	Анетол, метилхавикол, фелландрен и др.
Цитронелловое цейлонское (<i>Cymbopogon nardus</i> Rendle)	1,2—2,4	0,889—0,906	1,478—1,4850	-9 до -18°	—	Гераниол, цитронелаль, эфиры
Шалфейное (<i>Salvia Sclarea</i>)	0,1—0,13	0,887—0,920	1,455—1,470	-4,5 до -30°	1:0,5 (90%)	Линалилацетат, линалоол
Эвкалиптовое (<i>Eucalyptus globulus</i> Lab.)	1,6—3	0,906—0,923	1,459—1,465	0° до +10°	—	Цинеол, пинен, изовалериановый альд. и др.
Розовое (<i>Rosa damascena</i>)	0,07—0,10	0,96—0,99	1,48—1,51	—	—	Фенилэтиловый спирт, гераниол, цитронеллол и др.

приписывают способность понижать летучесть Э. м.; масла, добываемые прессованием из корок плодов цитрусовых, содержат мало таких веществ. Характерным компонентом Э. м. являются *терпены*. Всего из Э. м. выделено около тысячи индивидуальных органич. соединений. В нек-рых Э. м. содержатся десятки соединений, таких как насыщенные, ненасыщенные, алифатические, ароматические, терпеновые, сесквитерпеновые моно- и бициклич. углеводороды и их кислородные производные — спирты, альдегиды, кетоны, простые и сложные эфиры, кислоты, лактоны и окисы, а также гетероциклич. соединения. Хвойные и цитрусовые Э. м. содержат, в основном, углеводороды, в других Э. м. преобладают спирты (цитранеллол и *фенилэтиловый спирт* в розовом масле, линалоол в кориандровом, *ментол* в мятном масле и т. д.) или альдегиды (цитраль в лемнограсовом масле), а также кетоны (метилнилкетон в рутовом масле). Довольно часто Э. м. являются смесью спиртов и сложных эфиров (линалоол и линалилацетат в лавандовом и лавандиновом маслах); в нек-рых присутствуют фенолы (*эвгенол* в гвоздичном и базиликовом, *тимол* в тимьяновых маслах).

Число растений, содержащих Э. м., очень велико. Промышленное же значение имеют не более 200. Э. м. содержатся в листьях, стеблях, цветах, корнях, семенах, коре и древесине в свободном состоянии или в виде гликозидов; их накопление происходит в особых клетках или ходах; содержание Э. м. в растениях колеблется в широких пределах; так цветы розы содержат 0,07—0,1% Э. м., а почки гвоздики 20—22%; большинство растений содержит наибольшее количество Э. м. в период цветения и созревания семян. Содержание Э. м. зависит также от состава почвы, климатич. условий и времени года, влажности, времени уборки и возраста растений.

Иногда в ходе развития растения состав масла меняется. Так, кориандровое масло, полученное в период полного цветения, содержит до 80% децилового альдегида, в Э. м. из зрелых семян 60—70% линалола; мятное масло из молодых зеленых частей нецветущего растения содержит много ментофурана, а в Э. м. из цветущего растения его почти нет. Предполагают, что Э. м. служат растению защитой от паразитов, привлекают насекомых для опыления, способствуют питанию, уменьшают теплоотдачу и др. Названия Э. м. производят обычно от названий растений (лавандовое, розовое), реже по главному компоненту (камфарное, терпентинное).

Большинство Э. м. получают из тропич. и субтропич. растений. Немногие (кориандр, анис и нек-рые другие) культивируют в средней полосе. Э. м. вырабатывают как из сырой зеленой массы (герань, базилика и др.), так и из высушенного (листья мяты, корни аира и др.) и предварительно ферментированного сырья (дубовый мох, корни приса).

Отгонка с паром остается до сих пор самым распространенным методом получения Э. м., так как он сравнительно прост и не требует дорогостоящего оборудования. Смесь паров Э. м. и воды конденсируют, масло отделяют, а дистилляционную воду обрабатывают активированным углем или легкими растворителями; иногда ее перегоняют повторно. Если не все ценные компоненты растения можно извлечь отгонкой паром или если они при этом изменяются, пользуются методом экстракции летучими растворителями (петролейный эфир, бензол, спирт и др.). Растворитель отгоняют сначала при атмосферном давлении, затем под вакуумом. Остаток растворяют в спирте, раствор охлаждают до 16—18° (иногда до 0°) и отфильтровывают балластные вещества; эту операцию повторяют несколько раз, после чего под вакуумом удаляют спирт.

Методом прессования получают масла из измельченных корок плодов цитрусовых (лимонное, апельсиновое, бергамотное и др.). Э. м. отделяют от механич. примесей и сушат.

В небольших масштабах еще применяют и так называемый *анфлераж* (от франц. *anfleurer* — передавать цветочный аромат); он состоит в том, что масло, испаряющееся из цветов, поглощают чистым, не имеющим запаха жиром (свиное или говяжье сало), к-рый наносят тонким слоем на стеклянные листы. При этом получают душистую помаду, из к-рой Э. м. извлекают растворителем.

Метод мацерации состоит в том, что цветы заливают жиром, нагретым до 50—70°; жир извлекает из цветов, кроме Э. м., пигменты, воск, жирное масло и потому полученная помада имеет более низкое качество.

Э. м. используют гл. обр. в произ-ве парфюмерных и косметич. товаров. Нек-рые из них применяют в медицине: анисовое масло — как отхаркивающее средство, мятное — для ингаляции при лечении дыхательных путей. Выделяемый из мятного Э. м. ментол служит для получения *валлола*. Имбирное, тминное, чесночное, укропное, сельдерейное и др. применяют в пищевой и консервной пром-сти. Значительное количество Э. м. служит источником получения душистых веществ (эвгенола, гераниола, линалилацетата, ветиверилацетата ментола и др.). Для улучшения парфюмерных свойств и повышения устойчивости к окислению в нек-рых случаях из Э. м. удаляют терпены.

Лит.: Горяев М. И., Эфирные масла флоры СССР, Алма-Ата, 1952; Guenther E., The essential oils, v. 4, N. Y., 1950; ГОСТ 9068—59. Масла эфирные. Методы испытаний, М., 1959; Алексеев Н. Д., Марченко Т. Т., Технологическое оборудование эфиромасличного, синтетического и парфюмерно-косметического производства, М., 1957; Сокольников Н. П., Кондрацкий А. П., Технология эфиромасличного производства, М., 1958.

С. Д. Кустова.

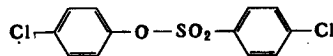
ЭФИРСУЛЬФОНАТ (овотран, овокор, *n*-хлорфенил-*n*-хлорбензолсульфонат) $C_{12}H_9O_2Cl_2S$, мол. в. 303,17 — белые кристаллы, т. пл. 86,5°, практически нерастворим в воде, плохо растворим в керосине, хорошо — в ацетоне, четыреххлористом углеводе, циклогексаноне, дихлорэтаноле и ксилоле. При комнатной темп-ре Э. устойчив к гидролизу кислотами и щелочами, при повышенной темп-ре довольно легко гидролизуются едкими щелочами; препарат малодоступен: ЛД₅₀ для морских свинок 1000—2000 мг/кг. Э. получают взаимодействием *n*-хлорфенолята натрия с *n*-хлорбензолсульфохлоридом в водной среде; применяют в качестве *акарицида* для борьбы с растительноядными клещами в виде смачивающегося порошка (30—80% действующего начала); норма расхода 1—2 кг/га (по действующему началу).

Лит.: Попов П. В., Справочник по ядохимикатам, М., 1956; Metcalf R. L., Organic Insecticides, N. Y.—L., 1955.

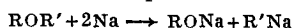
Н. Н. Мельников.

ЭФИРЫ ПРОСТЫЕ — органич. кислородсодержащие соединения общей ф-лы $R-O-R$ или $R-O-R'$ (R, R' — органич. радикалы). Если оба радикала одинаковые, то Э. п. наз. симметричными; если они разные, — смешанными. Название Э. п. происходит от входящих в него радикалов: CH_3OCH_3 — диметиловый эфир, $C_2H_5OCH_3$ — метилэтиловый и т. д. Э. п. ароматич. и жирноароматич. рядов, а также циклич. Э. п. часто носят тривиальные названия (анизол, фенетол, диоксан и др.).

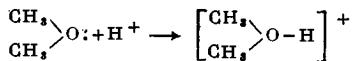
Э. п. обладают, как правило, приятным запахом. Низшие алифатич. Э. п. легко летучи, кипят ниже спиртов с тем же числом углеродных атомов (эфиры в отличие от спиртов не ассоциированы). Э. п. плохо



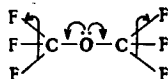
растворимы в воде, хорошо — в органич. растворителях, хорошо растворяют органич. соединения, устойчивы к действию щелочей и щелочных металлов. Натрий и натрийорганич. соединения расщепляют Э. п. лишь при высоких темп-рах:



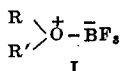
Наличие в молекуле Э. п. кислорода со свободной парой электронов определяет их основные свойства: способность присоединять катион (напр., протон), образуя ион оксония:



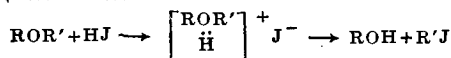
Полностью фторированные и ароматич. Э. п. солей оксония не образуют вследствие включения свободной электронной пары атома кислорода в сопряжение:



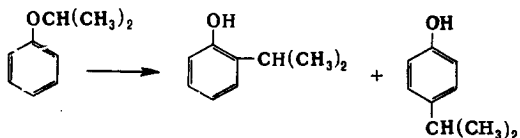
В результате присоединения соли координационно-ненасыщенного металла (львоисовские к-ты) к электронной паре Э. п. образуют внутренние соли оксония, I (эфираты):



В качестве алкилирующих средств используют эфираты SnCl_4 , AlCl_3 , TiCl_3 , ZnCl_2 , BF_3 . Диоксансульфотриоксид и бромдиоксан используют в качестве мягких сульфорирующего и бромлирующего агентов. Алифатич. и жирноароматич. Э. п. расщепляются подистородной к-той:

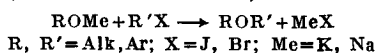


Реакция используется для количественного определения «метоксильных» и «этоксильных» групп (метод Цейзеля). Э. п. образуют соединения со многими неорганич. солями, в виде кристаллич. продуктов, напр. с галогенидами магния (устойчивы лишь в твердом состоянии). Алифатич. и многие циклич. Э. п. медленно окисляются кислородом воздуха с образованием взрывчатых перекисей. Эфиры фенолов под действием серной к-ты, хлористого алюминия, фтористого бора и др. изомеризуются в *о*- и *п*-алкилзамещенные фенолы:

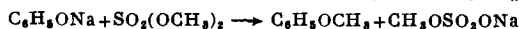


Легче всего происходит миграция третичного радикала, труднее всего — первичного; реакция межмолекулярна. Аллиловые эфиры фенолов способны перегруппировываться в аллилфенолы. Перегруппировка в *о*-положение проходит внутримолекулярно, а в *п*-положение — межмолекулярно (см. Клайзена перегруппировка). Кроме алифатич., ароматич. и Э. п. с циклич. радикалами, к Э. п. относятся гетероциклич. соединения, содержащие атом кислорода в цикле: *этилена окись*, тетрагидрофуран, диоксан, фуран и его производные, а также ацетали типа $\text{RCH}(\text{OR}')_2$ (см. *Ацетали и кетали*), эфиры орто-кислот $\text{RCH}(\text{OR}')_3$. Пяти- и шестичленные циклич. эфиры по свойствам очень близки к алифатич. Э. п. Окись этилена характеризуется особыми свойствами, что объясняется большой напряженностью трехчленного цикла.

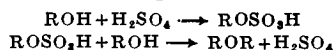
Основные способы получения Э. п. заключаются в алкилировании спиртов (или алкогोलатов). Общий метод получения — алкилирование алкогोलатов галогеналкилами (*Вильямсона синтез*):



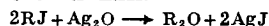
В ароматич. ряду в качестве алкилирующих агентов применяют также соответствующие диалкилсульфаты:



Жирноароматич. Э. п. получают, кроме того, алкилированием фенолов (диалкилсульфатами, диазметаном). В присутствии кислых катализаторов (H_2SO_4 , H_3PO_4 , органич. сульфокислоты, квасцы и т. д.) спирты способны образовывать Э. п. Для первых четырех членов симметричных алифатич. Э. п. применяют «сернокислотный» метод, при к-ром промежуточным продуктом является алкилсерная к-та. Последняя алкилирует вторую молекулу спирта:



Э. п. получают также каталитически (200—300°; катализаторы — Al_2O_3 , ThO_2 , квасцы и т. д.). Симметричные Э. п. гладко образуются при действии окиси серебра на галогеналкилы:



В природе распространены Э. п. многих фенолов и нафтолов (в душистых веществах). Э. п. находят большое применение в лабораториях и пром-сти в качестве растворителей (диэтиловый эфир, диоксан, тетрагидрофуран, моноэтиловый эфир гликоля — целлозольв и моноэфиры дигликоля — карбитолы); диэтиловый эфир применяют в медицине в качестве наркотич. средства; *анизол* — в пром-сти тонкого органич. синтеза, эфиры нафтола и дифениловый эфир — в парфюмерии, дифениловый эфир, кроме того, используется в качестве теплоносителя, обладающего высокой темп-рой кипения. И. С. Ахрем.

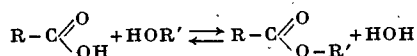
ЭФИРЫ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ (сульфаты) — известные кислоты Э. с. к. ROSO_2H и средние $(\text{RO})_2\text{SO}_2$. Наибольшее значение имеет *диметилсульфат*. См. также *Эфиры сложные*.

ЭФИРЫ СЛОЖНЫЕ — продукты замещения атомов водорода в кислотах (для карбоновых кислот — водорода карбоксильной группы) алкильными (арильными) радикалами. Многоосновные к-ты могут давать продукты полного замещения и продукты неполного замещения — кислые эфиры.

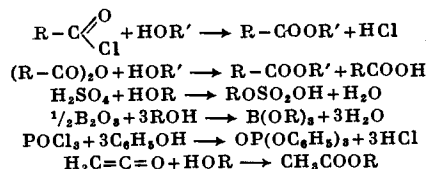
Наиболее распространенная номенклатура Э. с. аналогична номенклатуре солей (этилацетат, диметилсульфат, нитриты, нитраты, бораты и т. п.). Нек-рые Э. с. имеют специфич. названия (напр., уретаны). Э. с. низших карбоновых к-т и простейших спиртов — бесцветные летучие жидкости часто с приятным фруктовым запахом. Э. с. высших карбоновых к-т — твердые бесцветные вещества, почти лишенные запаха. Низшие Э. с. минеральных к-т (алкилсульфиты, алкилсульфаты, алкокси- и арилоксибораты) — маслянистые жидкости с приятным запахом; начиная с *п*-нонилсульфата — твердые соединения. Нек-рые Э. с. существуют в полимерной форме (метафосфаты). Темп-ра кипения Э. с. низших спиртов ниже, чем у соответствующих кислот, однако с ростом цепи спирта темп-ра кипения Э. с. становится выше, чем у соответствующих кислот. Темп-ры кипения сульфитов обычно ниже, чем у соответствующих сульфатов. Э. с. нерастворимы в воде и большей частью растворимы в органич. растворителях. Низшие алифатич. Э. с. легче воды и, как правило, хорошие растворители для многих соединений. В отсутствие влаги Э. с. относительно стабильны к нагреванию, причем

термич. устойчивость их существенно зависит от длины цепи и степени разветвленности радикалов.

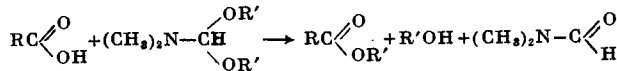
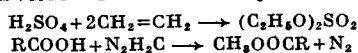
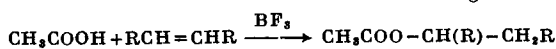
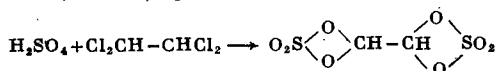
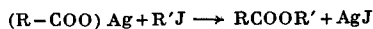
Наиболее широко применяемым способом получения Э. с. является *этерификация* — взаимодействие к-ты и спирта:



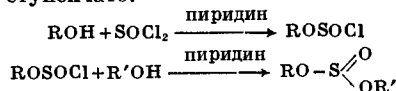
Э. с. могут быть получены ацилированием спиртов и фенолов ангидридами или галогенангидридами к-т, а также кетенами:



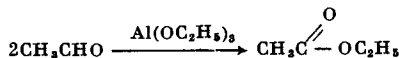
Образованию Э. с. из спирта и серной к-ты благоприятствует сильно выраженное дегидратирующее свойство последней. С вторичными и третичными спиртами происходят побочные реакции (дегидратация, образование простых эфиров). Э. с. получают также алкилированием к-т или их солей алкилгалогенидами, олефинами в присутствии катализаторов, диазосоединениями и др.



С многоосновными к-тами аналогичные реакции происходят ступенчато:



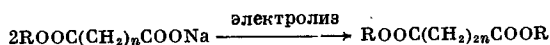
Э. с. могут быть получены из альдегидов по *Тищенко* реакции:



а также окислением по *Байеру* — *Виллигеру* альдегидов (эфиры муравьиной к-ты) и кетонов перекисью водорода или надкислотами:



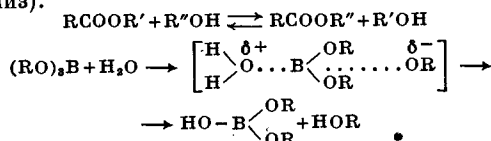
Э. с. высших дикарбоновых к-т могут быть получены из солей кислых эфиров дикарбоновых к-т по *Кольбе электрохимическому синтезу*:



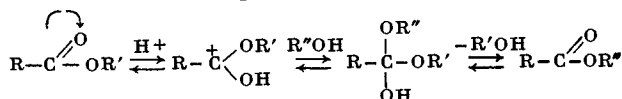
Э. с. серной и фосфорной к-т получают окислением соответствующих сульфитов и фосфитов.

Для Э. с. карбоновых к-т характерен разрыв связи ацил — кислород в реакциях нуклеофильного замещения. Склонность к ацилированию у Э. с. возрастает с увеличением кислотности спиртового остатка. Как ацилирующие агенты Э. с. сильно уступают галогенангидридам, но превосходят амиды карбоновых к-т. Характерными примерами таких реакций явля-

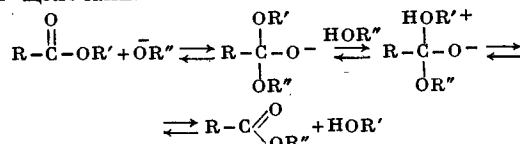
ются омыление (гидролиз) и переэтерификация (алкоголиз):



Омыление катализируется кислотами:

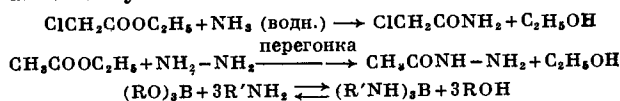


или щелочами:

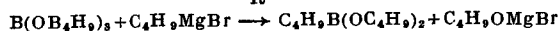
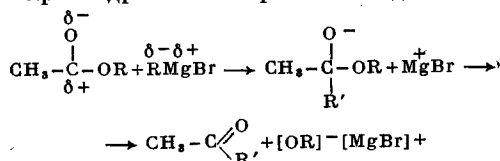


Для многих Э. с. (гл. обр. *жиров*) гидролиз может быть вызван также действием энзимов (*липаз*).

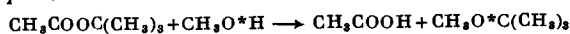
Взаимодействие Э. с. с аммиаком и аминами подобно алкоголизу:



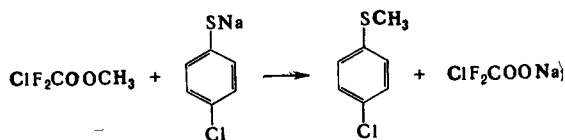
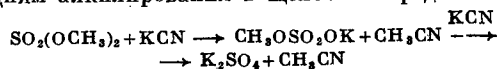
Легко осуществима реакция Э. с. с реактивом Гриньяра и др. металлоорганич. соединениями:



Иногда строение Э. с. обуславливает возможность разрыва связи алкил — кислород, как в случае Э. с. третичных спиртов, к-рые образуют устойчивые карбония ионы:



Устойчивость анионов минеральных и фторзамещенных карбоновых к-т определяет их склонность к реакциям алкилирования в щелочной среде:



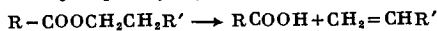
Средние эфиры серной к-ты более реакционноспособны, чем алкилсерные кислоты.

Кроме того, реакционная способность зависит от наличия подвижных атомов водорода в α-положении к карбоксильной группе. Э. с. с подвижным α-водородным атомом реагируют с альдегидами по механизму альдольной конденсации, а также могут быть вовлечены в *Кневенагеля реакцию*, *Манниха реакцию*, *Родионова реакцию*. Так же как и другие соединения с подвижным атомом водорода (кетоны, нитросоединения), Э. с. в присутствии нек-рых щелочных

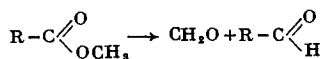
агентов (алкоголяты, амид натрия) способны конденсироваться с образованием сложного эфира β-кетокислоты (см. *Клайзена конденсация*, *Дикмана реакция*).

Э. с. восстанавливаются натрием в *ацилоины*. Характерно восстановление Э. с. жирных к-т в спирты (см. *Бувэ-Блана восстановление*). Гидрирование Э. с. над хромитом меди при 200—300° под давлением водорода 100—200 ат используют в пром-сти для восстановления жиров в спирты. Э. с. устойчивы к действию окислителей.

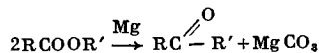
Большинство Э. с. устойчиво до 300°. Их пиролиз приводит к образованию кислот и олефинов (см. также *Ксантогеновую реакцию*):



Метилловые эфиры жирных к-т при пиролизе образуют в качестве основного продукта формальдегид:



Пиролиз Э. с. жирных к-т в присутствии нек-рых металлов (Mg, Zn) или их окислов приводит к образованию кетонов:



Э. с. широко распространены в природе. Многие из них входят в состав *эфирных масел* и обуславливают их приятный запах. Э. с. глицерина и высших жирных к-т являются основой жиров. Э. с. высших одноосновных к-т и высших одноатомных спиртов — основной компонент *восков* и *сперматета*.

Технич. использование Э. с. очень разнообразно. В промышленном органич. синтезе они используются как промежуточные продукты многих производств. Э. с. серной к-ты широко используют как алкилирующие агенты. Нек-рые соли Э. с. серной к-ты применяют для придания огнестойкости бумаге. Э. с. фосфорных к-т широко используют как инсектициды, флотореагенты, пластификаторы, присадки к маслам и т. д. Низшие Э. с. карбоновых к-т, обладающие приятным фруктовым запахом, используют в парфюмерии и пищевой пром-сти, а также как растворители и экстрагенты. На основе полиэфиров полифункциональных к-т (гл. обр. фталевых) и многоатомных спиртов производятся многие смолы и синтетич. волокна. Ненасыщенные Э. с., напр. *метилметакрилат*, используют для произ-ва органич. стекла. Э. с. являются исходными веществами в произ-ве многих фармацевтич. препаратов (напр., производных *салициловой кислоты*).

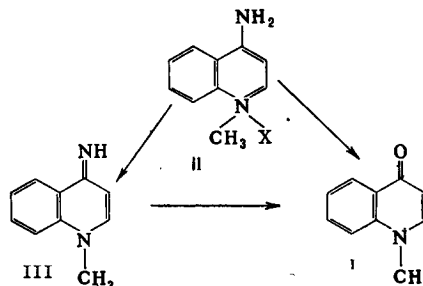
Лит.: К i r k, в. 3, 5, 10, 13, N. Y., 1949—54; V o r b n ü g g e n H., *Angew. Chemie* (Int. ed.), 1963, 2, 211; S a t c h e l l D. P., *Quart. Revs.*, 1963, 17, № 2, 160—203; Б. Р. Лившиц.

ЭФФЕКТИВНОЕ ПОПЕРЕЧНОЕ СЕЧЕНИЕ (сечение) — величина, характеризующая вероятность определенного события, происходящего при столкновении двух микрочастиц; широко применяется в атом-

ной и ядерной физике и физике элементарных частиц. Напр., *сечение активации* показывает вероятность образования радиоактивных изотопов при взаимодействии ядерных частиц с атомными ядрами. Э. п. с. связывает число рассматриваемых событий, происходящих в единицу времени (напр., ядерных превращений или рождающихся частиц определенного типа) с потоком бомбардирующих частиц и плотностью частиц в мишени. Величина Э. п. с. эквивалентна геометр. площади препятствия, перпендикулярного потоку частиц, к-рую должна иметь мишень (атом или ядро), если вероятность попадания бомбардирующей частицы в это препятствие будет равна вероятности осуществления рассматриваемого события. Поэтому Э. п. с. имеет размерность площади и измеряется в $см^2$ или *барнах* (1 *барн* = $10^{-24} см^2$). Используются и более мелкие единицы — *мбарн* ($10^{-27} см^2$) и т. п. Е. М. Лейкин.

ЭХИНОПСИН (N-метил-γ-хинолон) $C_{10}H_9ON$, мол. в. 159 — алкалоид, выделен из семян многих видов мордовника (выход ~ 1,5—3,0%) и, в частности, из *Echinops sphaeroccephalus* L. (сем. Compositae). Э. (I) хорошо растворим в этаноле, хлороформе, пиридине, кипящей воде, значительно труднее в этиловом и изоамиловом эфирах, бензоле и ксилоле; кристаллизуется из петролейного эфира в виде бесцветных игл, т. пл. 151—152°; дает хорошо кристаллизующиеся соли: хлоргидрат, т. пл. 193—195°; сульфат, т. пл. 215—217°; нитрат, т. пл. 152—153° (разл.); хлорплатинат, т. пл. 221—223° (разл.); пикролонат, т. пл. 208—210° (разл.); иодгидрат, т. пл. 163—164° и пикрат, т. пл. 229—230°.

Э. не является нативным алкалоидом. Он образуется в процессе выделения из соли четвертичного основания (II), содержащейся в семенах мордовника. При обработке семян слабыми щелочами наряду с (I) образуется 1-метил-хинолон-(4)-имид (III):

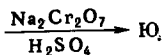
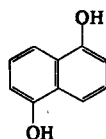
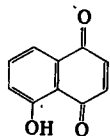


Э. применяют при поражениях периферич. и центрального двигательного нерва, при периферич. параличах лицевого нерва, плекситах, радикулоневритах, миопатии, в различных стадиях последствий хронического лучевого воздействия, при астенических состояниях.

Лит.: Ваньковский А. И., Перельсон М. Е., Шевелев В. А., *ДАН СССР*, 1963, 148, № 5, 1073. А. И. Ваньковский.

Ю

ЮГЛОН (5-окси-1,4-нафтохинон) $C_{10}H_6O_3$, мол. в. 174,14 — кристаллич. порошок желто-оранжевого цвета; т. пл. 154—155°; мало растворим в воде, растворим в спирте, эфире и в р-рах едких щелочей. Синтетически Ю. получают по схеме (I). В природе, в восстановленном виде, содержится в коже грецкого ореха (*Juglans regia*). Ю. обладает антимикробной и фунгицидной активностью, применяется для лечения кожного туберкулеза, туберкулезной волчанки и др. кожных болезней в виде мазей на вазелине или ланолине, а также в виде

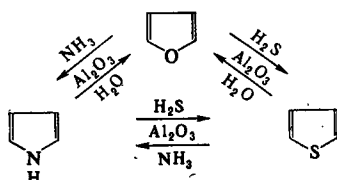


(I)

водноспиртовых, масляных или эфирных р-ров.

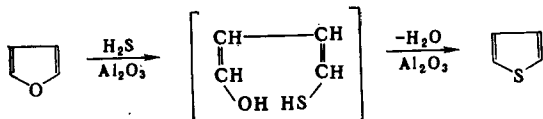
Лит.: Борзов М. В., Айзенберг Л. Н., Межевалова А. Г., Юглон и его применение в медицине и ветеринарии, Кишинев, 1958. В. А. Засосов.

ЮРЬЕВА РЕАКЦИЯ — превращение фурана в тиофен (или селенофен) и пиррол при проведении его паров (400—450°) в смеси с H_2S (H_2Se) или NH_3 над Al_2O_3 (выход ~40%):

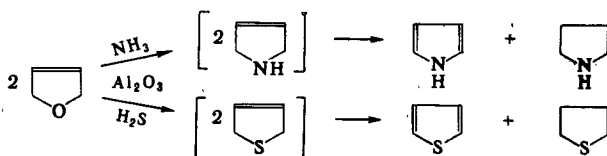


Аналогичные превращения происходят и с шестичленными гетероциклами. Преимущественным направлением Ю. р. является переход от кислородсодержащего гетероцикла к азот-, серу- или селеносодержащему гетероциклу. Взаимные превращения пиррола и тиофена, а также каждого из них в фуран протекают с очень низкими выходами (~2%).

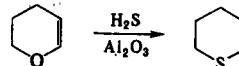
Механизм Ю. р. состоит в размыкании цикла фурана по связи C—O и присоединении H_2X ($X=NH, S, Se$) с последующим отщеплением воды от окиссоединения и замыканием цикла с иным гетероатомом, напр.:



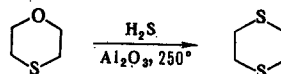
Ю. р. осуществима и для гомологов фурана, но выход, при наличии в α -положении фурана алкильных групп, снижается по мере увеличения радикала. В указанных условиях фуран и его гомологи реагируют также и с аминами, давая N-замещенные пирролы (выход 20—30%). Неполный гидрид фурана (Δ^2 -дигидрофуран) с NH_3 дает смесь пиррола и пирролидина, с H_2S — смесь тиофена и тифофана:



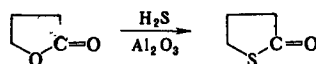
Δ^2 -Дигидропиран с H_2S над Al_2O_3 образует Δ^2 -дигидротиопиран:



Ю. р. осуществлена и в ряду насыщенных пятичленных гетероциклов. Фурандин и его гомологи превращаются в азот-, серу- и селеносодержащие гетероциклы в более мягких условиях и с лучшими выходами, чем фуран; так фурандин дает тиофан с выходом ~90%. Аналогично тетрагидропиран превращается в пиперидин и тетрагидротиопиран. Фурандин и его гомологи, а также тетрагидропиран с первичными алифатич. и ароматич. аминами образуют N-замещенные пирролидины и, соответственно, пиперидины. Насыщенные шестичленные кислородсодержащие гетероциклы, с вторым гетероатомом в положении 4, также способны к Ю. р., напр.:

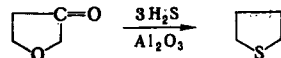


Поведение функциональных производных кислородсодержащих гетероциклов в Ю. р. зависит от природы функциональной группы и ее положения. При наличии функциональной группы в α -положении фуранового ядра замещение кислорода на другой гетероатом происходит нормальным образом, напр.:



Та же функциональная группа в β -положении при

Ю. р. восстанавливается:



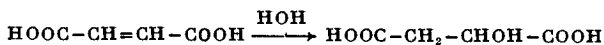
Ю. р. позволяет получить из легко доступных кислородсодержащих гетероциклов нек-рые гетероциклы, к-рые трудно доступны иным путем. Так, перегонкой α -фурилпропиламина над Al_2O_3 с последующим гидрированием может быть получен пирролизидин:



Реакция открыта Ю. К. Юрьевым в 1935. Лит.: Юрьев Ю. К., Уч. зап. МГУ, 1956, вып. 175, 159; Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдери, пер. с англ., т. 1, М., 1953, с. 130; Юрьев Ю. К., Ж. общ. химии, 1936, 6, вып. 7, 972; 1937, 7, вып. 2, 485; 1938, 8, вып. 2, 116; 1939, 9, вып. 7, 628; 1941, 11, вып. 4, 344. Г. Т. Хачатурова.

ЯБЛОЧНАЯ КИСЛОТА (оксиянтарная кислота) $\text{HOOC}-\text{CHON}-\text{CH}_2\text{COOH}$, мол. в. 134,09. Впервые выделена К. Шееле в 1785 из незрелых яблок, где она содержится вместе с лимонной к-той в количестве 0,3—1,2%. Я. к. — наиболее важная двухосновная оксикарбоновая к-та (см. *Оксикислоты*). Содержит асимметрич. атом углерода и известна в двух оптически деятельных и одной рацемич. формах. В природе распространена l-Я. к.; она может быть выделена из рябины, барбариса, махорки. Антиподы Я. к. — бесцветные кристаллы, легко растворимые в воде и спирте, т. пл. 100° . Р-ры, содержащие менее 34% Я. к., при 20° вращают плоскость поляризации влево, более концентрированные — вправо. В ацетоновом растворе левое удельное вращение плоскости поляризации постоянно $[\alpha]_D = -5,7^\circ$. d-Я. к. получают: 1) расщеплением рацемата цинхонином (см. *Рацемизация*); 2) восстановлением d-винной кислоты НЛ при 130° .

Рацемическая Я. к. плавится при $130-131^\circ$. Может быть получена, напр., восстановлением виноградной к-ты или гидролизом dl-бромиянтарной к-ты; dl-Я. к. получают также гидратацией фумаровой или малеиновой к-т при $150-200^\circ$ или с едким натром при 100° :



Эта реакция имеет большое биологич. значение в связи с окислительным распадом углеводов в живых организмах под влиянием фермента — фумаратгидратазы. При замене спиртового гидроксила на галоген происходит изменение конфигурации молекулы Я. к. (см. *Вальденовское обращение*). Ступенчатое нагревание Я. к. дает ряд продуктов: при 100° образуются ангидриды, подобные лактидам, при $140-150^\circ$ — фумаровая к-та, при быстром нагревании до 180° — малеиновый ангидрид. При окислении перекисью водорода или перманганатом образуется оксалилуксусная к-та, концентрированной серной к-той — кумалиновая к-та. Восстановление НЛ или бактериальное брожение дает янтарную к-ту высокой чистоты. Конденсация с мочевиной лежит в основе синтеза урацила. Я. к. применяют в медицине как составную часть слабительных средств и препаратов от хрипоты.

Н. А. Шиллер.

ЯДЕРНАЯ ГАММА-РЕЗОНАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ — см. *Ядерная химия, Мессбауэра эффект*.

ЯДЕРНАЯ ХИМИЯ — новый раздел науки, пограничный между ядерной физикой и физич. химией. Первоначально Я. х. определялась лишь как область ядерной физики, посвященная исследованиям свойств и превращений атомных ядер на основе *радиохимии*, т. е. с применением химич. методов. В последние годы все большее значение приобретает, однако, совершенно другой аспект Я. х. — как области физич. химии, посвященной изучению взаимной связи между изменениями структуры электронных оболочек атомов или молекул, с одной стороны, и различными превращениями атомных ядер и элементарных частиц —

с другой. Воздействие электронных оболочек на скорость нек-рых видов превращений атомных ядер, на энергию и угловые корреляции излучаемых ядрами гамма-квантов, на характеристики гибели в веществе позитронов и мезонов, будучи количественно зарегистрировано на опыте, может служить источником разносторонних сведений об атомно-молекулярной структуре вещества, его физико-химич. свойствах и химич. превращениях. Наблюдение же химич. последствий ядерных превращений — ионизации, возбуждения и химич. реакций атомов и молекул, позволяет установить характер обусловленной ядерными переходами перестройки электронных оболочек, изучить специфику химич. поведения многократно ионизованных, сильно возбужденных или обладающих повышенной кинетич. энергией («горячих») атомов и молекул. Это направление Я. х. близко по своей проблематике к *радиационной химии, химии плазмы, химии высоких температур*, отчасти — *фотохимии*: во всех названных разделах современной химии изучаются реакции с участием частиц, энергии к-рых значительно превышают не только энергии обычного теплового движения, но подчас и энергии химич. связей. Поэтому все перечисленные области химии в последнее время зачастую объединяют под названием *химия высоких энергий*.

Ниже кратко характеризуются основные направления и перспективы исследований современной Я. х., соответствующие общим вышеупомянутым ее аспектам.

1. Изучение взаимосвязи между изменениями структуры электронных оболочек и превращениями ядер или элементарных частиц.

1. **Ядерная гамма-резонансная (ЯГР) или мессбауэровская спектроскопия.** Основана на наблюдениях т. н. *Мессбауэра эффекта*, позволяющего выделять и регистрировать резонансное поглощение или рассеяние атомными ядрами гамма-квантов, не осложненное ни отдачей, ни тепловым движением ядер-излучателей и поглотителей (явлениями, приводящими в отсутствие эффекта Мессбауэра к смещению и уширению резонансной области энергий). Чрезвычайная острота такого неискаженного гамма-резонанса, его высочайшая избирательность позволяют не только заметить ничтожные (до $10^{-10}-10^{-13}\%$) изменения энергии излучаемых и поглощаемых (или рассеиваемых) квантов, но и количественно их охарактеризовать, компенсируя эти изменения эквивалентным доплеровским сдвигом частоты квантов при движении источника или поглотителя (рассеивателя) со скоростью порядка подчас всего несколько *микрон/сек*. Столь высокая чувствительность обеспечивает возможность наблюдения и количественного описания взаимодействий между электронными оболочками и электр. зарядом, квадрупольным и магнитным моментами атомного ядра. По виду ЯГР-спектров удается разделять охарактеризовать общее число s-электронов и плотность их облака в районе расположения атомного ядра, участие в валентных связях s-, p- и d-электронов, взаимодейст-

вие s -электронов внутренних оболочек с присутствующими в системе свободными или неспаренными электронами, среднеквадратичные амплитуду и скорость, а также вид анизотропии и спектр частот колебаний атомов в молекулах и кристаллич. решетках. За последние годы ЯГР-спектроскопия нашла весьма широкое применение в структурной химии координационных и элементоорганич. соединений. Методом ЯГР получен также ряд важных сведений о динамике и химич. состоянии атомов на поверхностях адсорбентов и в мелкодисперсных частицах, о кинетике и механизме топочимич. реакций и о подвижности атомов в твердых телах в областях фазовых переходов, о химич. последствиях ядерных превращений и радиационных воздействий, о связях атомов железа в ряде биологически важных соединений, о внутримолекулярных электрич. и магнитных полях и о различных магнитных явлениях в металлах, сплавах, парамагнетиках и в структурах ферродизлектриков.

2. Метод возмущенных угловых корреляций. Основным ограничением ЯГР-спектроскопии является то, что эффект Мессбауэра удается наблюдать далеко не на всех элементах. Дополнительные возможности исследования взаимодействия электронных оболочек атомов многих элементов с их ядрами связаны с наблюдением угловых корреляций, т. е. распределений по углам между направлениями вылета последовательно испускаемых ядром β -частицы и γ -кванта или двух γ -квантов. Угол между этими двумя направлениями при такой каскадной, многоступенчатой дезактивации ядра не является однозначно заданным, и поэтому вид угловой корреляции проявляется с достаточной надежностью лишь в более или менее длительном эксперименте, при регистрации для каждого заданного угла между направлениями вылета большого числа $\beta\gamma$ - или $\gamma\gamma$ -совпадений, обеспечивающего необходимую статистич. (вероятностную) точность измерений. Характер угловой корреляции для «голового» ядра, лишённого электронных оболочек, определяется исключительно свойствами ядерных уровней, между к-рыми происходят β - или γ -переходы. Взаимодействие квадрупольного и магнитного моментов промежуточного ядра, образующегося после первого (β - или γ -) перехода, с молекулярными и кристаллич. электрическими и магнитными полями приводит (при времени жизни промежуточного ядра $\geq 10^{-11}$ – 10^{-10} сек) к искажению (возмущению) корреляции, свойственной «голому» ядру; угловое распределение приближается к сферически симметричному. Поэтому вид возмущенных угловых корреляций может быть использован для получения количественной информации о внутримолекулярных полях, о структуре электронных оболочек атомов и молекул. Теория метода возмущенных угловых корреляций развита довольно подробно, но применение этого метода в химич. исследованиях лишь начинается и представляется одной из важных будущих задач Я. х.

3. Влияние химических связей на скорость превращений атомных ядер. Одно из наиболее общеизвестных утверждений о свойствах радиоактивности состоит в том, что скорость распада атомных ядер независима от внешних условий и, в частности, от химич. состава вещества. Это утверждение можно сейчас назвать неверным уже не только принципиально, но и практически. Существуют два вида превращений атомных ядер, на скорость к-рых заметно влияет строение электронных оболочек, химич. связи распадающихся атомов — это изомерные гамма-переходы (см. *Изотопия ядерная*) и вариант бета-распада, именуемый электронным захватом. Для изомерных гамма-переходов (особенно малой энергии) характерна внутренняя конверсия — переход ядра из возбужденного состояния в основное с прямой передачей энергии воз-

буждения электронной оболочке, т. е. с испусканием атомных электронов вместо гамма-излучения. Благодаря возможности внутренней конверсии реальная скорость многих изомерных переходов оказывается в сотни и тысячи раз больше той, к-рая наблюдалась бы (лишь за счет гамма-излучения) для «голоых» ядер. Вероятность конверсии, а соответственно и скорость изомерных переходов, зависит от числа валентных электронов и строения валентных электронных оболочек, т. е. от характеристик, проявляющихся и в ЯГР-спектрах. Еще нагляднее роль химич. связей в электронном захвате — разновидности бета-распада, состоящей в поглощении атомного электрона ядерным протоном с образованием нейтрона и нейтрино. В данном случае «голоое» ядро вовсе перестало бы проявлять радиоактивные свойства и существовало бы, не распадаясь, до взаимодействия с каким-либо пришедшим извне электроном.

Небольшие (до нескольких десятых долей %) химич. изменения времени жизни ядер, испытывающих изомерные переходы или электронный захват, наблюдались за последние 15 лет на ряде примеров. Однако подобные наблюдения сколько-нибудь перспективны в качестве одного из методов Я. х. лишь для таких ядер (напр., для Be), для к-рых не удается наблюдать эффект Мессбауэра, более удобный для количественных исследований.

4. Химия позитрона и позитрония. Совершенно специфич. возможности для физико-химич. исследований открывает детальное изучение особенностей аннигиляции позитронов в разных средах. Применение для этой цели экспериментальных методов и аппаратуры ядерной физики (напр., схем совпадений) позволяет зарегистрировать отдельные акты аннигиляции позитронов, наблюдать образование и последующую гибель одиночных атомов *позитрония*, несмотря на то, что их стационарная концентрация не превышает нескольких атомов в 1 см^3 . Вероятность возникновения позитрония, т. е. доля тех позитронов, к-рые успевают захватить электроны от окружающих атомов и молекул и образовать перед аннигиляцией водородоподобный атом позитрон-электрон, характеризует роль возбуждения электронных, колебательных и вращательных уровней молекул среды при замедлении позитронов и электронов, соотношение сечений упругих и неупругих электронно-молекулярных соударений. Подобный в химич. отношении водороду, позитроний является своеобразным меченым атомом, время жизни и механизм распада к-рого зависит от химич. окружения. Малое собственное время жизни позитрония (10^{-7} – 10^{-10} сек в газовой фазе, 10^{-10} – 10^{-10} сек в конденсированной фазе) делает его удобным стандартом для исследования очень быстрых химич. реакций, происходящих с участием как самого позитрония, так и атомарного водорода (окисление, замещение, присоединение). Вдобавок, малость массы позитрония позволяет выделить роль квантовых эффектов (типа туннельного проникновения сквозь активационный барьер) в кинетике таких реакций. Наконец, угловое распределение гамма-квантов, излучаемых при аннигиляции позитронов в столкновениях со свободными или валентными электронами, характеризует распределение таких электронов по скоростям.

5. Химия «новых атомов». Наряду с позитронием в настоящее время известны и многие другие «новые атомы». Это либо водородоподобные атомы, в к-рых протон заменен другой положительной частицей (μ^+ -мезоном — мюоний, π^+ -мезоном — пионий и т. д.), либо многозарядные атомы, в оболочках к-рых один из электронов заменен другой отрицательной частицей (μ^- -мезоном — μ^- -мезоатом; π^- -мезоном — π^- -мезоатом и т. д.).

В ряде теоретич. работ последних лет показано, что исследование углового распределения электронов, испускаемых при распаде μ^- -мезона, входящего в состав мюония (иными словами, исследование деполяризации μ^- -мезонов), может быть использовано для описания химич. реакций этого атома и количественного определения констант скорости ряда элементарных химич. процессов, а также, быть может, для установления роли деполяризации непарных электронов в парамагнитных молекулах и радикалах. Появились и первые экспериментальные исследования, в к-рых, наряду с деполяризацией мезонов, регистрируется (радиоспектроскопич. методами) превращение μ^- -мезонов в атомы мюония. Образование мезоатомов и мезомолекул с участием μ^- -мезонов играет определяющую роль в т. наз. холодном или каталитич. ядерном синтезе — слиянии ядер изотопов водорода с образованием гелия.

Подробному исследованию подвергаются в настоящее время процессы захвата μ^- - и μ^+ -мезонов атомами и ядрами в химич. соединениях и смесях. Полученные данные свидетельствуют о наличии определенного «обобщения» мезонов разными атомами в результате захвата мезонов на далекие молекулярные орбиты. К проблеме «новых атомов» примыкают и задачи поисков в природе (напр., в воде) свободных или химически связанных кварков — гипотетич. тяжелых частиц с дробным электрическим зарядом ($1/3$ и $2/3$), соединение к-рых, согласно новейшим теоретическим предположениям, приводит к образованию протонов и нейтронов.

6. Химические последствия ядерных превращений. Пограничной между Я. х. и радиационной химией областью является изучение химич. последствий ядерных превращений. Большой интерес представляет, в частности, выяснение характера «встряски», перестройки электронных оболочек атома после изменения заряда его ядра вследствие того или иного превращения, напр. после бета-распада. Как правило, такая перестройка приводит к образованию целого спектра валентных состояний, многие из к-рых не осуществляются в обычных условиях и являются нестабильными. Возникновение многократно ионизованных атомов и молекул вследствие ядерных превращений в газовой фазе успешно наблюдается с помощью масс-спектроскопич. методов. Для изучения природы химически метастабильных продуктов ядерных превращений в твердой фазе и установления механизма их релаксации, т. е. перехода в устойчивые формы, в последнее время эффективно используется уже упоминавшийся выше новый метод Я. х. — ЯГР-спектроскопия.

Среди других химич. последствий ядерных превращений надо назвать также возникновение множества *горячих атомов*, способных инициировать многие химич. реакции, в т. ч. и сильно эндотермические или требующие значительной энергии активации. Широкому исследованию подвергаются происходящие при участии таких горячих атомов процессы в твердых телах и жидкостях, обусловленные распадом вводимых в их состав радиоактивных атомов или ядерными реакциями вроде захвата нейтронов. При этом подразделяются такие изменения свойств вещества, к-рые являются обратимыми или необратимыми (соответственно говорят об «отжиге» или «удержании» химич. эффектов ядерных превращений). Реакции с участием радиоактивных горячих атомов используются для получения меченых химич. соединений, находящихся себе применение в разных областях науки, техники и медицины. Еще более существенный практич. интерес может приобрести осуществление эндотермич. химич. реакций в треках наиболее сильно ионизирующих ядерных частиц — *осколков деления*. Такие

реакции открывают путь прямого преобразования кинетич. энергии осколков деления в химич. энергию, что рассматривается как перспективный способ утилизации энергии ядерных реакторов.

II. Исследования свойств и превращений атомных ядер, требующие применения химических методов.

Общезвестна огромная роль, к-рую сыграла в установлении многих основных положений современной ядерной физики и в создании атомной энергетики *радиохимия*. Одно время под Я. х. понималось исследование радиохимич. методами всевозможных (самопроизвольных или инициированных извне) превращений атомных ядер. В дальнейшем произошла своеобразная «экспансия» Я. х. в область ядерной физики: круг методов, используемых химиками для исследования ядерных превращений, все ширится, охватывая такие чисто физич. способы, как метод толстослойных фотоэммульсий, сцинтилляционные методы, альфа-, бета- и гамма-спектроскопия. Вместе с тем все большее внимание физиков-ядерщиков привлекали простейшие модельные взаимодействия не сложных атомных ядер, а элементарных частиц. Возникла и быстрыми темпами развивается новая область знания — физика элементарных частиц. Изучение же физиками сложных ядер сосредоточилось гл. обр. в области ядерной спектроскопии, так что исследование закономерностей превращения атомных ядер временно оказалось почти полностью отданным «на откуп» ядерным химикам. Возникло даже понимание Я. х. как ядерной физики, делаемой руками химиков, и, соответственно, появился ряд книг по Я. х., представляющих собой, по существу, адресованные химикам учебные пособия по ядерной физике. Однако, не говоря уже теперь о перечисленных выше совершенно новых аспектах Я. х., надо отметить, что и в числе задач нынешней ядерной физики имеется много таких, где действительно не обойтись без химии, т. е. задач, специфических для Я. х.

1. Исследование многоканальных ядерных реакций и связанные с этим вопросы космохимии и геохимии. Множество возможных каналов ядерной реакции означает широкий набор ее продуктов. Разобраться в детальном механизме многоканального превращения, применяя только ядерно-физические методы, не удастся, и Я. х. оказывается здесь незаменимой. Число возможных каналов реакции, как правило, возрастает с ростом энергии возбуждения исходного ядра. При малых энергиях возбуждения лишь деление тяжелых ядер характеризуется широким набором возможных продуктов (осколков). Поскольку, однако, деление сопровождается выходом очень большой энергии, то и здесь можно говорить об очень сильном возбуждении промежуточного состояния (деформированное делящееся ядро с «заготовками» осколков деления) по сравнению с конечным. Это и определило содержание основного круга ядерно-химич. исследований ядерных реакций: исследование процессов деления или превращений под действием частиц высокой энергии. Соответственно центрами Я. х. оказались лаборатории, располагающие ускорителями высокой энергии или мощными ядерными реакторами (изучение деления медленными нейтронами). Их типовые задачи — установление спектра продуктов многоканального превращения и изучение зависимости выхода тех или иных продуктов от энергии возбуждения исходного ядра в широком интервале энергий бомбардирующих частиц — вплоть до 30 *Бэв* (что обеспечивается современными ускорителями).

Полученные данные представляют существенный интерес для космо- и геохимии. Космич. тела, напр. метеориты и искусственные спутники, подвергаются

бомбардировке космич. частицами — в основном протонами с энергией в несколько миллиардов электрон-вольт. Исследуя результаты облучения космич. тел на ускорителях, можно выяснить причины всевозможных аномалий в их изотопном составе, отличий этого состава от «земного». Аналогичные работы по изучению спектра продуктов деления помогли объяснить колебания изотопного состава инертных газов в урановых минералах.

Наконец, накопление и систематизация данных о ядерных реакциях при энергиях в десятки миллиардов электронвольт и всестороннее использование этих и ранее полученных сведений космохимии важны и для построения теорий происхождения и распространности химич. элементов.

2. Поиски новых изотопов и новых элементов. Изобилие продуктов многоканальных превращений сильно возбужденных ядер позволяет надеяться на обнаружение новых изотопов при ядерно-химических исследованиях таких превращений. Действительно, изучение деления тяжелых ядер, а затем наблюдение ядерных превращений на ускорителях высоких энергий привели к открытию сотен новых радиоактивных изотопов.

Несмотря на огромное число уже известных изотопов (около 1800), их «запас» далеко не исчерпан. Имеющиеся в литературе оценки позволяют предположить существование еще многих сотен пока не известных изотопов с недостатком или с избытком нейтронов. Обнаружение и изучение свойств этих изотопов и установление границ устойчивости атомных ядер представляется одной из важнейших задач ядерной физики и Я. э.

Особенно ответственной задачей является, конечно, синтез новых трансурановых элементов, причем с точки зрения Я. э. весьма важно не ограничиваться только физич. методами их идентификации, но продемонстрировать и химич. свойства, существенные для правильного описания структуры седьмого периода периодич. системы элементов Д. И. Менделеева. Из уже синтезированных новых элементов в этом отношении наибольший интерес представляет элемент № 104 (курчатовий) — химич. аналог гафния.

Лит.: Гольданский В. И., Эффект Мессбауэра и его применения в химии, М., 1963; его же, Ядерная химия и перспективы ее развития, Вестн. АН СССР, 1961, № 11; Новая химия, пер. с англ., ч. 1, М., 1959; Филатов Э. С., Механизм элементарного акта горячей реакции, Усп. химии, 1965, 34, вып. 9; Ядерная химия, под ред. В. И. Гольданского и А. К. Лаврушиной, М., 1965; Friedlander G., Kennedy K. J. W., Miller J. M., Nuclear and radiochemistry, 2 ed., [N. Y.], 1964; Green J., Lee J., Positronium chemistry, N. Y.—L., 1964; Нефедов В. Д. [и др.], Радиоактивные изотопы в химических исследованиях, М.—Л., 1965.

ЯДЕРНАЯ ЭНЕРГИЯ (атомная энергия) — энергия, выделяющаяся в процессе превращений атомных ядер. Источником Я. э. является внутренняя энергия атомного ядра, связанная с взаимодействием и движением протонов и нейтронов внутри ядра. Я. э. по своим масштабам в миллионы раз превосходит энергию, выделяющуюся при химич. превращениях, что отражает огромную величину ядерных сил по сравнению с электромагнитным взаимодействием, к-рое играет основную роль в атомах и молекулах. Изменение массы покоя ядер (см. *Дефект массы*), сопровождающее их превращения, может достигать по порядку величины 0,1%, тогда как перестройка внешних электронных оболочек, происходящая при химич. превращениях, сопровождается изменением массы покоя атомов и молекул не более чем на $10^{-7}\%$.

Способность ядер к ядерным превращениям определяется их прочностью, характеризуемой энергией связи (см. *Ядро атомное*). Удельная энергия связи, т. е. средняя энергия связи, приходящаяся на один нуклон ядра, у большинства ядер се-

редины периодич. системы элементов примерно одинакова и составляет ок. 8,6 Мэв. У ряда легких ядер средняя энергия связи оказывается существенно меньше (прибл. 1 Мэв у дейтерия), а у тяжелых ядер она уменьшается с ростом числа нуклонов в ядре и достигает примерно 7,5 Мэв для урана. Вследствие этого энергетически выгодны реакции синтеза легких ядер и деления тяжелых ядер. Так, в реакции синтеза ядер гелия из дейтерия и трития: $D^2 + T^3 \rightarrow He^4 + n$ выделяется энергия 17,6 Мэв, или 3,5 Мэв на нуклон. Деление ядер урана сопровождается выделением энергии ок. 200 Мэв, или примерно 1 Мэв на нуклон. Выделение Я. э. происходит и при распаде радиоактивных элементов.

Естественная радиоактивность, открытая в 1896 А. Беккерелем, продемонстрировала наличие огромных энергетич. ресурсов, запасенных в атомных ядрах (напр., при полном превращении 1 кг радия выделяется ок. $3,5 \cdot 10^5$ кэвт-ч энергии). Однако малая скорость распада (см. *Радиоактивность*) делает полезную мощность практически ничтожной. Бета-радиоактивные элементы (напр., Sr^{90} и Pu^{239}) нашли применение в атомных батареях — источниках электрич. тока, в которых Я. э. преобразуется в электричество.

Широкое использование Я. э. стало возможным благодаря открытию самоподдерживающихся ядерных реакций: *цепных реакций* деления и *термоядерных реакций* синтеза. При делении ядер тяжелых элементов происходит испускание нейтронов продуктами реакции. Поэтому при определенных условиях реакция деления ядер нейтронами, благодаря увеличению полного числа нейтронов в каждом акте деления, может приобрести цепной характер, т. е. стать самоподдерживающейся. В настоящее время осуществлены как неуправляемые цепные реакции взрывного типа (атомная бомба), так и управляемые реакции с регулируемым уровнем выделения энергии (атомные реакторы). При делении ядер 1 кг урана выделяется ок. $2 \cdot 10^7$ кэвт-ч энергии, что эквивалентно сжиганию более 2,5 тысяч т высококалорийного каменного угля. Я. э., получаемая в ядерных цепных реакциях, используется на атомных электростанциях, кораблях, подводных лодках и т. п. Запасы ядерного горючего на Земле могут обеспечить современный уровень потребления энергии на протяжении нескольких столетий. Синтез ряда легких ядер сопровождается большим выделением энергии. Поэтому эти реакции синтеза, протекающие при сверхвысоких темп-рах, т. е. термоядерные реакции, благодаря их большому тепловому эффекту могут стать самоподдерживающимися. Я. э., выделяющаяся при термоядерных реакциях, играет огромную роль в природе, т. к. является основным источником энергии Солнца и звезд. В настоящее время удалось осуществить только неуправляемые термоядерные реакции взрывного типа (водородная бомба). Во многих странах ведутся интенсивные (но пока безуспешные) поиски путей осуществления управляемой термоядерной реакции. Это обусловлено тем, что в гидросфере Земли запасено ок. $4 \cdot 10^{13}$ т дейтерия, к-рый может явиться основным термоядерным горючим. Извлечение Я. э., содержащейся в дейтерии, обеспечило бы получение $7 \cdot 10^{24}$ кэвт-ч энергии, т. е. навсегда сняло бы с человечества заботу о пополнении энергетич. ресурсов на Земле. Т. обр., запасы Я. э. на Земле практически неисчерпаемы.

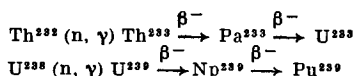
Существует еще один, самый мощный, источник Я. э. — аннигиляция частиц и античастиц (см. *Элементарные частицы*). В этом случае изменение массы покоя близко к 100%, поскольку конечными продуктами любого процесса аннигиляции являются самые легкие из заряженных частиц — электроны, и

лишенные массы покоя нейтрино. Однако перспективы практич. использования этого источника Я. э. пока совершенно не ясны из-за отсутствия сведений о наличии антивещества во Вселенной и экономически выгодных способов получения его на Земле.

Е. М. Лейкин.

ЯДЕРНОЕ ГОРЮЧЕЕ — вещество, в к-ром протекают ядерные реакции с выделением полезной энергии. В настоящее время известны ядерные реакции только 2 типов, приводящие к освобождению энергии в практич. масштабах: реакции деления тяжелых ядер и реакции синтеза легких ядер. Соответственно этому Я. г. подразделяется на делящиеся вещества и термоядерное горючее.

В качестве стационарных источников энергии сейчас используются системы с делящимися веществами — т. наз. ядерные реакторы. К делящимся веществам относятся прежде всего изотопы U^{233} , U^{235} , Pu^{239} , Pu^{241} , способные поддерживать *цепную реакцию* деления, а также Th^{232} и U^{238} , к-рые делятся под действием быстрых нейтронов или путем облучения в реакторах превращаются в U^{233} и Pu^{239} соответственно реакциям:



Из перечисленных изотопов U^{235} , U^{238} и Th^{232} относятся к природным, U^{233} , Pu^{239} , Pu^{241} — к искусственным. Единственный природный изотоп, делящийся под действием нейтронов любых энергий, — U^{235} — наз. *первичным* Я. г., остальные 5 изотопов — *вторичным*. При реакции деления ядер Я. г. выделяется ~ 180 Мэв на один акт деления, что соответствует $7,4 \cdot 10^{10}$ дж на 1 г горючего. Промышленные запасы первичного Я. г. — U^{235} — в рудах оцениваются в 15 тыс. т, запасы природного вторичного Я. г. — U^{238} и Th^{232} — 2,5 млн. т.

Т. обр., полное сжигание всего природного Я. г. (делящихся веществ) эквивалентно освобождению $1,8 \cdot 10^{23}$ дж энергии. Для сравнения можно указать, что в 1952 полное мировое произ-во энергии составило $1,1 \cdot 10^{20}$ дж. Однако для достижения этой цели в реакторах необходимо создать условия для полного превращения Th^{232} и U^{238} в U^{233} и Pu^{239} соответственно. При делении ядра испускается всего ν нейтронов ($\nu_{U^{235}} = 2,5$; $\nu_{U^{233}} = 2,5$; $\nu_{Pu^{239}} = 2,9$; $\nu_{Pu^{241}} = 3,1$), и из них 1 нейтрон затрачивается на деление при следующем акте деления, 1 нейтрон — на воспроизводство сгоревшего Я. г., и т. обр. $\nu = 2$ обеспечивает расширенное воспроизводство горючего за счет получения U^{233} , Pu^{239} , Pu^{241} из Th^{232} , U^{238} , Pu^{240} соответственно. Во многих системах коэффициент воспроизводства Я. г. (число образовавшихся делящихся ядер, приходящихся на 1 сгоревшее ядро первичного Я. г.) бывает меньше 1 вследствие паразитного захвата нейтронов конструкционными материалами и утечки нейтронов из реактора. В обычных, напр. уран-графитовых реакторах, коэфф. воспроизв. составляет $\sim 0,9$, т. е. количество Я. г. в реакторах убывает, и они требуют внешнего источника Я. г. для постоянной работы. В реакторах более совершенных конструкций, т. наз. реакторах-конвертерах, где коэфф. воспроизводства равен 1, первичное делящееся вещество постепенно эквивалентно заменяется вторичным — U^{233} или Pu^{239} . Еще более интенсивно этот процесс идет в реакторах-размножителях (бридерах), где коэфф. воспроизводства больше 1, т. е. эти реакторы производят избыток Я. г. по сравнению с начально загруженным. Реакторы-конвертеры и бридеры находятся сейчас в стадии опытных разработок.

Я. г. в реакторах может быть распределено в активной зоне гомогенно или располагаться в ней в виде

тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ), образующих решетку в среде замедлителя и теплоносителя. Гомогенное Я. г. может представлять собой водные р-ры солей U и Pu, расплавы солей, включающих Я. г., а также жидкометаллич. топливо на основе сплавов U, Pu, Th с металлами типа Pb, Bi, Sn и пр. Гомогенное Я. г. одновременно является теплоносителем реактора и непрерывно циркулирует через теплообменник. Осколки деления при этом распределены равномерно по всему объему жидкой фазы. Особым случаем гомогенного Я. г. является дисперсное топливо, представляющее собой, напр., взвесь частиц окиси урана в водном р-ре. Ввиду малого размера частиц в таком топливе происходит обеднение дисперсной фазы осколками.

Тепловыделяющие элементы гетерогенных реакторов обеспечивают сохранение Я. г. и образующихся осколков в небольшом замкнутом пространстве, исключая тем самым циркуляцию высокоактивного теплоносителя. ТВЭЛ представляют собой обычно литые Th, U, Pu, их сплавы или прессованную смесь — керамику или металлокерамику — собственно Я. г. в виде окисла, карбида и т. п. с матрицей из металлов, окислов и т. п. Матрица обеспечивает необходимое разбавление делящихся изотопов до допустимых, с точки зрения удельных тепловых нагрузок, концентраций. Гетерогенное Я. г. покрыто снаружи герметичной оболочкой из алюминия, циркония, нержавеющей стали. Комплекты из ТВЭЛ в виде пластин, трубок, цилиндров, стержней часто объединяются в сборки, помещаемые в рабочие ячейки ядерных реакторов.

Ядерные реакторы, потребляющие Я. г., могут иметь два назначения, часто совмещенных: произ-во энергии (энергетические реакторы) и произ-во вторичного Я. г. (плутониевые и ториевые реакторы). В реакторах первого типа используется горючее сравнительно высокой концентрации — плутоний, уран 10–90%-ного обогащения по U^{235} . В реакторах второго типа используются природный уран, содержащий 99,3% U^{238} , или торий Th^{232} с добавкой U^{235} или U^{233} . Задачей энергетич. реакторостроения является достижение как можно большей степени использования Я. г. Этому препятствуют, однако, следующие основные причины: 1) Уменьшение концентрации горючего, приводящее к уменьшению избытка массы горючего сверх критической и прекращению цепной реакции. 2) Накопление продуктов деления горючего, поглощающих нейтроны и тем самым ухудшающих нейтронный баланс системы, что также ведет к прекращению цепной реакции. 3) Изменения инженерно-физич. свойств горючего вследствие нагрева и интенсивного облучения нейтронами, гамма- и бета-частицами, проявляющиеся, напр., в разрушении ТВЭЛ реакторов, заполненных Я. г.

Поэтому практически достижимым является лишь 10–20%-ное выгорание делящихся веществ в одном цикле облучения, в перспективе — 30%-ное выгорание. Оставшееся горючее необходимо регенерировать, чтобы вернуть его в реактор на следующий цикл. Задачей регенерации является удаление осколков деления с высокой радиоактивностью. Для этого отработанное Я. г., извлеченное из реактора, подвергается химич. переработке, к-рая предусматривает как можно более полное извлечение делящегося вещества, высокую степень очистки его от осколков деления и утилизацию ценных побочных продуктов, накапливающихся при облучении. Перед химич. переработкой обычно производится выдержка отработанного горючего, в течение к-рой происходит распад короткоживущих осколков деления. Это позволяет уменьшить биологич. защиту от радиации при пере-

работке и уменьшить необходимую степень очистки от осколков.

Примерный состав облученного горючего на основе природного урана (1000 *мат-дней/т*, выдержка 100 дней) приводится ниже:

Элемент	Вес, кг	β -Активность, кюри	γ -Активность, кюри
Уран	998	0,6	0,03
Плутоний	0,8	—	—
Цезий	0,040	3000	2300
Стронций	0,040	45 000	—
Барий	0,040	—	—
Иттрий	0,020	60 000	—
Лантан	0,040	—	—
Церий	0,100	170 000	12 000
Прочие РЗЭ	0,155	12 000	—
Цирконий	0,115	70 000	65 000
Ниобий	0,005	110 000	105 000
Молибден	0,085	—	—
Технеций	0,025	—	—
Рутений	0,055	55 000	20 000
Родий	0,012	—	—
Прочие	0,040	1 000	—
Всего в растворе	0,842	526 000	204 300
Ушло в газ. фазу	0,140	500	—
Итого осколков	0,982	526 500	204 300

Продукты облучения других делящихся веществ имеют весьма близкий к этому состав. При дальнейшей выдержке суммарная активность уменьшается за счет распада короткоживущих изотопов La, Yt, Zr, Nb, а затем и Се.

Известно большое число методов переработки облученного Я. г. Они могут быть подразделены, прежде всего, на непрерывные и периодические. Непрерывные методы разработаны в основном в комплексе гомогенных реакторов, горючее к-рых непрерывно поступает на регенерационную установку и возвращается в активную зону реактора, освобожденное от осколков деления. С этой целью могут быть использованы как водные методы — сорбция, экстракция, так и неводные методы — экстракция расплавами. К процессам непрерывной очистки Я. г. могут быть отнесены также отгонка осколков в газовую фазу непосредственно при продувке активной зоны и удаление осколков из циркулирующей жидкой фазы горючего дисперсионного типа.

Периодич. процессы разработаны для регенерации горючего гетерогенных реакторов. Известно большое число технологических схем переработки облученного Я. г.

Водные методы в настоящее время наиболее широко применимы. На всех описанных в литературе радиохимических заводах действуют экстракционные схемы. В их основе лежит извлечение U, Pu, Th органич. растворителями из азотнокислых р-ров. При переработке уранового горючего производится раздельное выделение U и Pu. В качестве экстрагентов используются трибутилфосфат, триоктиламин, дибутилкарбитол, дибутиловый эфир и пр. При переработке облученного тория U²³³ экстрагируется метилизобутилкетон или трибутилфосфатом, а затем торий — трибутилфосфатом. При регенерации плутониевого горючего плутоний извлекается теми же трибутилфосфатом или триоктиламином. Помимо экстракционных, в литературе описан ряд других водных методов переработки Я. г., использующих поглощение U, Pu, Th ионообменными смолами, осаждение в виде мало-растворимых соединений и пр.

В последние годы стали развиваться и неводные высокотемпературные методы переработки облученного Я. г. Одни из них используют процессы образования и дестилляции летучих гексафторидов U и Pu, другие — обогащение шлаков осколками при переплавке металлургического Я. г., третьи — экстракцию U и Pu

расплавленными солями и металлами (см. также Торий, Уран, Плутоний).

До настоящего времени основным Я. г. служит природный уран. Только в США с 1943 по 1960 для этих целей было закуплено 170 тыс. *т* U₃O₈, что при полном сжигании только U²³⁵ соответствует 7,5·10¹⁹ Дж энергии. Использование Th и Pu в ядерной энергетике еще не вышло из стадии экспериментальных разработок.

Другим типом Я. г. является термоядерное горючее, к-рому относятся H², H³, Li⁶. Первичное Я. г. этого типа — изотоп дейтерий H², к-рый содержится в природной смеси изотопов водорода в количестве 0,015%. Как H², так и Li⁶ являются сырьем для получения вторичного термоядерного горючего — изотопа H³ — *трития*. Ввиду малого сечения образования H³ из H² по реакции H²(n, γ)H³, тритий получается по реакции Li⁶(n, α)H³ при облучении природного лития (7,52% Li⁶) в реакторе. В качестве термоядерного горючего используют либо чистый H², либо смесь H² и H³. При реакции H² + H³ → He⁴ + n выделяется в среднем 3,6 Мэв на один акт синтеза, при реакции H² + H³ → He⁴ + n — 17,6 Мэв. Это означает выделение 8,5·10¹⁰ Дж на 1 г сгоревшего H², или 3,5·10¹¹ Дж на 1 г эквивалентной смеси H² + H³.

При количестве свободной воды на Земле 1,4·10¹³ т запасы H² составляют 2·10¹³ т. Разведенные запасы лития в виде руд, доступных переработке, составляют не менее 2 млн. т и в них содержится 150 тыс. т изотопа Li⁶, к-рый полностью может быть превращен в H³. Т. обр., сжигание доступного количества термоядерного горючего эквивалентно освобождению 1,7·10³⁰ Дж энергии.

В настоящее время термоядерное горючее используется только в нестационарных — взрывных — источниках энергии, т. к. достаточно высокие температуры для инициирования реакций синтеза достижимы сейчас лишь при взрывах ядерных запалов (делительного характера). Термоядерное горючее используется в термоядерном оружии в виде сжиженного водорода (H², смесь H² + H³) или в виде гидрида Li⁶H³ окружающего запала. При взрыве Li⁶ дает H³, который затем реагирует с H². Созданные мировые запасы термоядерного горючего эквивалентны энергии взрыва, исчисляемые сотнями миллиардов тонн тротила.

Работы по изучению возможности создания стационарных систем, использующих термоядерное горючее, ведутся в ряде стран уже несколько лет, но пока не удалось еще создать конструкции, к-рая позволила бы поддерживать высокую температуру порядка 10⁸ градусов и удерживать Я. г. в объеме, в к-ром происходит реакция синтеза.

Лит.: Бенедикт М., Пигфорд Т., Химическая технология ядерных материалов, пер. с англ., М., 1960; Зильберман И. И., Основы химической технологии искусственных радиоактивных элементов, М., 1961; Переработка ядерного горючего, под ред. С. Столера и Г. Ричардса, пер. с англ., М., 1964; Вдовенко В. М., Химия урана и трансуранных элементов, М.—Л., 1960; Копельман В., Материалы для ядерных реакторов, пер. с англ., М., 1962; Бишоп А. С., Проект Шервуд, пер. с англ., М., 1960; Емельянов В. С., Евстигхин А. И., Металлургия ядерного горючего, М., 1964. А. С. Кривошатский.

ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ — превращения атомных ядер, обусловленные их взаимодействиями с элементарными частицами или друг с другом. Обычно в Я. р. участвуют 4 частицы (ядра): 2 являются исходными и 2 образуются в результате реакции. Однако возможно образование и значительно большего числа частиц (ядер). В лабораторных условиях Я. р. осуществляются, как правило, при бомбардировке более тяжелых ядер, входящих в состав мишени, пучками более легких ядер (частиц).

Запись уравнения Я. р. аналогична применяемой для описания бимолекулярных реакций в химии. В левой части пишут вступающие в реакцию ядра, в правой — продукты реакции: $a+A \rightarrow B+b$; здесь a обозначает бомбардирующее ядро (частицу), A — ядро мишени, B — конечное ядро (ядро — продукт), b — вылетающую частицу (ядро). Полная запись уравнения Я. р. содержит заряды и массовые числа вступающих в реакцию и образующихся в результате реакции ядер. Используется также сокращенная запись: $A(a,b)B$; напр., Я. р., в к-рой в 1932 был открыт нейтрон (Чэдвик), представляла собой превращение ядер бериллия при бомбардировке их ядрами гелия (α -частицами) в ядра углерода: ${}^9_4\text{Be} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{12}_6\text{C} + n$ или сокращенно $\text{Be}^9(\alpha,n)\text{C}^{12}$, где α — ядро ${}^4_2\text{He}$, а n — нейтрон.

Следствием взаимодействия бомбардирующих частиц (ядер) с ядрами мишени может быть: 1) Упругое рассеяние: $a+A \rightarrow A+a$ или $A(a,a)A$, при к-ром ни состав, ни внутренняя энергия и др. характеристики взаимодействующих ядер не меняются, а происходит лишь перераспределение кинетич. энергии в соответствии с законом упругого удара. 2) Неупругое рассеяние: $a+A \rightarrow a'+A$ или $A(a,a')A$, при к-ром состав взаимодействующих ядер не меняется, но часть кинетич. энергии бомбардирующего ядра а расходуется на возбуждение ядра мишени A . В ур-нии реакции возбужденное ядро обозначается тем же символом, что и исходное, но со звездочкой — A^* , а ядро (частица), потерявшее часть кинетич. энергии, обозначается тем же символом, что и бомбардирующее ядро, но со штрихом — a' . 3) Собственно Я. р.: $a+A \rightarrow B+b$ или $A(a,b)B$, в результате к-рой меняются внутренние свойства и состав взаимодействующих ядер или происходит превращение элементарных частиц.

Вероятность Я. р. характеризуют *эффективным поперечным сечением* или сокращенно — сечением. Кроме того, вероятность Я. р. часто характеризуют *выходом* Я. р., т. е. отношением числа ядерных превращений в определенной мишени к числу упавших на эту мишень бомбардирующих ядер. Функция, описывающая зависимость сечения или выхода Я. р. от энергии бомбардирующих ядер, носит название *функции возбуждения* Я. р. Обычно функцию возбуждения Я. р. изображают графически, откладывая по горизонтальной оси энергию, а по вертикальной оси — сечение (или выход).

Я. р. характеризуется также *тепловым эффектом*, к-рый представляет собой разность масс покоя вступающих в Я. р. и образующихся в результате реакции ядер, выраженную в энергетич. единицах. Если тепловой эффект положителен, то Я. р. идет с выделением энергии и наз. экзотермической. Если тепловой эффект отрицателен, то для осуществления Я. р. энергия относительного движения вступающих в реакцию ядер должна быть не меньше теплового эффекта. При бомбардировке пучком частиц (ядер) неподвижной мишени кинетич. энергия бомбардирующих частиц должна быть не меньше пороговой энергии (или просто порога) $E_{\text{порог}}$, связанной с теп-

ловым эффектом Q соотношением: $E_{\text{порог}} = Q \frac{M_A}{M_a + M_A}$,

где M_A и M_a — массы соответственно ядра мишени и бомбардирующего ядра. Сказанное можно пояснить примерами. При реакции ${}^1_0\text{n}({}^3_1\text{p},n){}^4_2\text{He}$ сумма масс исходных ядер равна 4,025149, а продуктов 4,025968. Тепловой эффект этой Я. р. отрицателен и равен $Q = -0,763$ Мэв. Пороговая энергия зависит от того, какие ядра (водорода или трития) используются в качестве мишени, а какие — в качестве бомбардирующих частиц. При бомбардировке трития протонами $E_{\text{порог}} = 1,02$ Мэв, а при бомбардировке тритонами водорода $E_{\text{порог}} = 3,06$ Мэв.

Законы сохранения (энергии, импульса, момента количества движения и др.) налагают ряд ограничений на природу и свойства образующихся продуктов Я. р. Предметом исследования той или иной Я. р., как правило, являются дифференциальные и полные сечения Я. р. Кроме того, в ряде случаев исследуется относительная вероятность испускания одного из продуктов реакции, обычно более легкого, в заданном направлении (т. наз. *угловое распределение*), с заданной энергией (т. наз. *энергетическое распределение*), с заданной ориентацией спина, если последний отличен от нуля (т. наз. *поляризация*) и т. п.

Цель исследования Я. р. — в получении информации о свойствах и квантовых числах состояний ядер (ядерных уровней), проверка ядерных моделей и изучение механизмов различных превращений.

Я. р. обычно классифицируют в соответствии с природой бомбардирующих ядер (частиц): Я. р. под действием нейтронов, протонов, дейтронов, α -частиц, многозарядных (тяжелых) ионов, γ -квантов. Некоторые Я. р. принято классифицировать в соответствии с природой превращения: кулоновское возбуждение, деление ядер, синтез ядер и др. Кроме того, разграничивают Я. р. на легкие ядрах ($A < 50$, где A — массовое число ядра мишени), на ядрах среднего веса ($50 < A < 100$) и тяжелых ядрах ($A > 100$), а также Я. р. при малых энергиях (< 1 кэв), средних (1 кэв — 1 Мэв), больших (1 — 100 Мэв) и высоких (> 100 Мэв) энергиях, хотя границы соответствующих областей устанавливаются весьма условно.

В настоящее время не существует последовательной теории Я. р., т. к. по существу не известна детальная характеристика Я. р. в теории прибегают к модельным представлениям о ядре (см. *Ядро атомное*). Основы современной теории Я. р. были заложены в 30-х гг. в работах Н. Бора. Бор исходил из того, что Я. р. совершенно непохожи на процессы, происходящие при бомбардировке атомов пучками электронов. Электроны проходят через атомы, почти не теряя энергии, т. е. испытывая, как правило, упругое рассеяние. Это свидетельствует о том, что атомы имеют сравнительно «рыхлую» структуру и представляют собой «прозрачную» мишень для падающих электронов. При ядерных превращениях преобладают неупругие столкновения. В отличие от атома, ядро представляет собой компактную систему, состоящую из плотно упакованных частиц (нуклонов), к-рая в большинстве случаев поглощает падающие на него частицы (ядра).

Согласно предложенной Бором концепции, Я. р. $a+A \rightarrow B+b$ состоит из двух этапов: на первом этапе происходит слияние взаимодействующих ядер с образованием нового возбужденного ядра C^* , называемого обычно промежуточным или составным ядром: $a+A \rightarrow C^*$. Составное ядро обладает сравнительно большим временем жизни, к-рое значительно превышает «характерное ядерное время», т. е. время, за к-рое быстрая частица проходит расстояние, по порядку величины равное размерам ядра (10^{-22} — 10^{-23} сек). Большое время жизни составного ядра обусловлено тем, что энергия возбуждения распределяется среди большого числа частиц, так что ни одна из них не обладает энергией, достаточной для отделения от ядра. Лишь спустя значительный промежуток времени, на протяжении к-рого энергия возбуждения успевает многократно перераспределиться между нуклонами, на одной из частиц может сосредоточиться энергия, достаточная для вылета из ядра. Это означает, что составное ядро как бы успевает «забыть» о способе, к-рым оно было образовано. Второй этап Я. р. представляет собой распад возбужденного составного ядра: $C^* \rightarrow B+b$. Способ распада

составного ядра зависит от его энергии возбуждения, момента количества движения и других характеристик составного ядра, но не зависит от того, в результате какого процесса оно образовалось. Существование узких резонансов в реакциях захвата медленных нейтронов ядрами, соответствовавших времени жизни составного ядра 10^{-14} — 10^{-16} сек, явилось первым экспериментальным подтверждением предложенного Бором механизма.

Вероятность распада составного ядра тем или иным способом характеризуют парциальной шириной, т. е. выраженной в энергетич. единицах вероятностью данного способа распада. Различные способы распада конкурируют между собой. Поэтому вероятность распада с испусканием частицы (ядра) b , γ_b равна отношению соответствующей парциальной ширины Γ_b к полной ширине Γ , т. е. сумме всех ширин, отвечающих вылету различных частиц: $\gamma_b = \Gamma_b / \Gamma$, где $\Gamma = \Gamma_a + \Gamma_b + \dots + \Gamma_n$. Полная ширина уровня Γ связана со временем жизни τ составного ядра на этом уровне τ соотношением: $\Gamma = \hbar / \tau$ ($\hbar = h / 2\pi$, h — постоянная Планка).

Вследствие независимости способа распада составного ядра от способа его образования сечение Я. р. $a + A \rightarrow B + b$, $\sigma(a, b)$ может быть записано в виде произведения сечения образования составного ядра σ_a и вероятности распада этого ядра с испусканием частицы b , γ_b : $\sigma(a, b) = \sigma_a \cdot \gamma_b$. Попытка рассчитать теоретически σ_a и γ_b , как правило, приводит к необходимости использовать нек-рые модельные представления о строении ядер. При расчете σ_a используется то обстоятельство, что в силу короткодействующего характера ядерных сил все пространство можно разбить на две области: внешнюю, лежащую за пределами ядра, в к-рой на частицу действуют известные силы (кулоновские, центробежные), и внутреннюю, в пределах к-рой на частицу воздействуют лишь ядерные силы, детальные свойства к-рых известны пока недостаточно (другие силы в этой области пренебрежимо малы по сравнению с ядерными). Сечение поглощенных частиц

(ядер) a имеет следующий вид: $\sigma_a = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \pi \lambda^2 P_l \cdot \zeta_l$,

где l — момент количества движения налетающих ядер относительно мишени, λ — деленная на 2π длина волны налетающих ядер, P_l — вероятность проникновения через потенциальный барьер для бомбардирующего ядра с моментом l , а ζ_l — вероятность прилипания этого ядра к ядру мишени, к-рая зависит только от характера ядерного взаимодействия вступающих в реакцию ядер. Множители $(2l+1) \pi \lambda^2$ и P_l описывают поведение налетающего ядра во внешней области и могут быть легко вычислены. В области больших энергий, где $\lambda \ll R$ (R — радиус ядра), иногда грубо полагают, что ядро мишени ведет себя подобно абсолютно черному телу, т. е. поглощает все падающие на него частицы, так что $\zeta_l = 1$. Поскольку в этой области энергия бомбардирующих ядер превышает высоту потенциального барьера ядра, то $P_l = 1$ практически для всех ядер, и получается простой результат: $\sigma_a = \pi R^2$. Однако в действительности ядра оказываются частично прозрачными для падающих на них частиц. Качественно, следуя Вайскопфу, картину взаимодействия ядра мишени с бомбардирующим ядром можно описать следующим образом: падающая частица во внутренней области движется в поле ядерных сил, создаваемом отдельными нуклонами ядра мишени. В этом поле частица может испытать упругое рассеяние. Кроме того, вследствие столкновения с бомбардирующей частицей один из нуклонов ядра может приобрести энергию, достаточную для вылета из ядра. При этом происходит т. наз. прямое взаимодей-

ствие. Но, как правило, наиболее вероятен такой исход, при к-ром падающая частица, передавая нек-рую энергию нуклонам внутри ядра, не выбивает их, однако, за пределы ядра. В этом случае образуется составное ядро. Упругое рассеяние и прямые процессы происходят за время, сравнимое с характерным ядерным временем. В такой картине ядро оказывается полупрозрачным для падающих на него частиц («серым»). Взаимодействие бомбардирующих частиц с ядром мишени может быть описано по аналогии с прохождением света через среду, в к-рой падающая волна испытывает рассеяние и частичное поглощение. Такой метод рассмотрения механизма Я. р. получил название оптической модели.

В области малых энергий $\lambda \gg R$ и отлична от нуля только вероятность прилипания частиц, испытывающих лобовое столкновение с ядром (т. е. с моментом количества движения $l=0$), ζ_0 . Вследствие малой проникаемости кулоновского барьера в этой области основную роль играют Я. р. под действием нейтронов. Однако и для нейтронов сечение образования составного ядра по большей части оказывается существенно меньше $\pi \lambda^2$. Лишь в том случае, когда энергия падающего нейтрона соответствует одному из уровней составного ядра (резонанс), σ_a может достигать величины, близкой $4\pi \lambda^2$. При поглощении нейтрона ядром его длина волны меняется от величины λ до значений, соответствующих энергии внутри ядра (несколько десятков Мэв). Скачок величины длины волны приводит к тому, что поверхность ядра оказывается как бы мало проницаемой для медленных нейтронов. Поведение сечения образования нейтроном составного ядра в окрестности одного из уровней этого ядра описы-

вается ϕ -лой Брейта—Вигнера: $\sigma_n = \pi \lambda^2 \frac{\Gamma_n \Gamma}{(E - E_{\text{рез.}})^2 + \Gamma^2/4}$,

где Γ — полная ширина уровня, Γ_n — нейтронная ширина, E — энергия нейтрона, $E_{\text{рез.}}$ — энергия нейтрона, соответствующая уровню составного ядра (резонансу). Если $\Gamma = \Gamma_n$, то в резонансе сечение достигает величины $4\pi \lambda^2$. Таким образом, поведение сечения образования составного ядра связано со спектром энергетич. уровней этого ядра. При малых энергиях возбужденные уровни образуют дискретный спектр, т. к. расстояние между уровнями значительно больше их ширины. В сечениях поглощения в этой области энергий наблюдаются четко выраженные максимумы — резонансы. По мере увеличения энергии падающих частиц и соответственно энергии возбуждения составного ядра число уровней, а следовательно, и резонансов в сечении увеличивается, а расстояние между ними уменьшается. Наконец, при достаточно большой энергии возбуждения уровни начинают перекрываться — спектр становится непрерывным. В соответствии с этим резонансы постепенно сглаживаются и сечение поглощения становится плавной функцией энергии. При увеличении энергии сечение σ_a уменьшается, приближаясь к геометрическому, т. е. πR^2 . Однако вследствие прозрачности ядер при больших энергиях σ_a оказывается даже меньше πR^2 .

Для предсказания величины γ_b необходимо знать ширины Γ_b , характеризующие различные способы распада составного ядра. Теория ядра не позволяет непосредственно вычислить величину полной ширины данного уровня и величины парциальных ширин, отвечающих вылету различных частиц. Однако ширины уровней можно выразить через расстояния между уровнями: $\Gamma_b = \sigma_b D_{sc} / 2\pi \lambda^2$, где D_{sc} — расстояние между уровнями составного ядра при энергии возбуждения U , равной сумме кинетич. энергии падающей частицы и энергии связи частицы в ядре S^* . Как правило, удается рассчитать лишь средние значения расстояний между отдельными уровнями,

т. е. значения $D\sigma^*$, усредненные по большому числу уровней. Использование усредненных величин характерно для статистич. подхода к решению ядерных проблем. При статистич. рассмотрении отказываются от учета характерных свойств отдельных уровней, поэтому его можно применять в тех случаях, когда свойства отдельных уровней не играют большой роли. Это, в частности, справедливо в той области энергии возбуждения, где уровни ядер перекрываются и их свойства т. о. естественно усредняются.

Вместо среднего расстояния между уровнями можно ввести обратную величину — плотность уровней $\rho(U)$. Средняя ширина, отвечающая вылету частицы b , $\Gamma_b = \delta_b / 2\pi \lambda^2 \rho(U)$, где $\rho(U)$ — плотность уровней составного ядра при энергии возбуждения U . Зная $\rho(U)$, можно предсказать значение Γ_b , а следовательно, и вероятность распада составного ядра η_b .

Обычно наиболее вероятно испускание нейтронов, т. к. кулоновский барьер препятствует вылету из ядра заряженных частиц — продуктов реакции. Испускание протона может оказаться более вероятным лишь при условии, что энергия связи нейтрона в составном ядре больше энергии связи протона. Ширины Γ_α и Γ_d , отвечающие вылету α -частиц и дейтронов, как правило, чрезвычайно малы. Т. о., при больших энергиях возбуждения составного ядра $\eta_n \approx 1$, а все вероятности η_p , η_α , η_d и т. д. малы. Поэтому сечения реакций, сопровождающихся вылетом нейтронов, как правило, больше сечений реакций, при к-рых испускаются γ -кванты или заряженные частицы.

При малых энергиях возбуждения составного ядра (ниже порога испускания нуклона) испускание γ -квантов — единственно возможный способ распада (при условии, что энергия связи дейтронов и α -частиц также велика). Следовательно, несмотря на то, что радиационная ширина Γ_γ невелика, вероятность испускания γ -квантов $\eta_\gamma = 1$.

Изучение энергетич. и угловых распределений продуктов Я. р. позволяет получить более обширную информацию о механизме ядерных превращений, нежели данные о вероятности распада составного ядра. При малых энергиях возбуждения ход Я. р. (особенно на легких ядрах) зависит от свойств отдельных уровней. Переходом на различные уровни конечного ядра соответствует испускание частиц с различными энергиями. Поэтому в энергетич. распределении вылетающих частиц имеется ряд максимумов, соответствующих уровням конечного ядра. Для каждого перехода характерно свое угловое распределение вылетающих частиц, зависящее от момента количества движения, уносимого частицей.

В случае Я. р. при больших энергиях уровни ядер перекрываются. Поэтому ряд выводов о характере энергетич. и углового распределения вылетающих частиц можно сделать на основе статистич. теории. Энергетич. распределение частиц, вылетающих из сильно возбужденного составного ядра, внешне похоже на распределение по энергиям молекул, испаряющихся с поверхности жидкости: $I(E) \sim E\sigma(E)e^{-E/kT}$.

Однако между ядерным и молекулярным испарением имеется и существенное различие. Испарение одной молекулы приводит лишь к очень слабому охлаждению и т. о. темп-ра капли практически не меняется. Поэтому в случае испарения молекул в ф-лу просто входит темп-ра среды. В Я. р. частица уносит из ядра энергию, по крайней мере равную энергии связи, т. е. ядро теряет не менее 8 Мэв и, следовательно, испытывает значительное охлаждение; в связи с этим в ф-лу энергетич. распределения входит температура, соответствующая максимальной энергии возбуждения конечного ядра.

При энергиях падающих частиц, не превышающих несколько десятков Мэв , теория Бора правильно

описывает механизм основных Я. р. Однако в ряде случаев, когда эта теория предсказывает сечения Я. р. много меньше геометрического, становится заметно проявление механизма прямого взаимодействия. При столкновении с нуклонами внутри ядра падающая частица очень редко непосредственно выбивает их из ядра (в сотни раз реже, чем происходит образование составного ядра). Тем не менее, прямое взаимодействие приводит, напр., к значительному увеличению выхода протонов в результате реакции (п, р) на тяжелых ядрах по сравнению с выходом, предсказываемым теорией Бора. Аналогичные процессы имеют место и в Я. р. под действием γ -квантов. Здесь также обнаружен механизм, не связанный с образованием составного ядра, — т. н. прямой фотоэффект. При таком процессе γ -квант поглощается одним из протонов, находящихся вблизи поверхности ядра, к-рый покидает его без образования составного ядра. Прямой фотоэффект заметен на фоне Я. р., происходящих с образованием составного ядра, когда сечение последних мало, как это имеет место в случае Я. р. с испусканием протонов из тяжелых ядер.

Спедифич. механизм присущ и Я. р. под действием дейтронов. Решающее влияние на характер этих реакций оказывают особенности строения дейтрона и прежде всего слабая связь нуклонов в дейтроне. Благодаря большому размеру дейтрона при его приближении к ядру нейтрон может проникнуть в ядро мишени, когда протон будет находиться еще сравнительно далеко от поверхности ядра. При этом произойдет развал дейтрона, и из-за кулоновского отталкивания протон так и не проникнет внутрь ядра. Такие Я. р. наз. реакциями срыва. Существование срыва объясняет, почему преобладающей оказывается реакция (d, p). Важная особенность реакций срыва состоит в том, что образующееся при этом ядро — изотоп ядра мишени — может иметь малую энергию возбуждения, в ряде случаев меньше энергии связи нейтрона. Таким образом, Я. р. под действием дейтронов благодаря механизму срыва открывают возможность получения ядер в слабовозбужденных состояниях.

При энергиях выше примерно 100 Мэв теория Бора перестает быть справедливой. Проходя сквозь ядро и сталкиваясь внутри него с нуклонами, частицы высокой энергии не успевают потерять всю свою энергию, т. к. число столкновений быстрой частицы внутри ядра оказывается для этого недостаточным. Поэтому в области высоких энергий падающая частица теряет, как правило, лишь часть своей энергии и вылетает из ядра. Время, в течение к-рого происходит такое взаимодействие частицы высокой энергии с ядром, по порядку величины близко к характерному ядерному времени. Я. р. при высоких энергиях состоят из двух стадий. Первая получила наименование *внутриядерного каскада*. На этой стадии падающая частица выбивает из ядра несколько быстрых нуклонов. Число вылетающих нуклонов и их энергия зависят от энергии бомбардирующей частицы и геометрии условий столкновения этой частицы с ядром. Часть вторичных частиц «запутывается» внутри ядра, в результате чего образуется составное ядро. Вторая стадия — распад составного ядра, к-рое, в отличие от реакций при более низких энергиях, может значительно отличаться от исходного ядра мишени из-за испускания большого числа частиц, предшествующего его образованию. Вообще, образование составного ядра является в данном случае процессом, к-рый лишь сопутствует основному механизму развития внутриядерного каскада. Энергия возбуждения составного ядра представляет собой лишь малую долю энергии падающей частицы. В Я. р. при высоких энергиях происходит образование различных *элементарных частиц*: мезонов, гиперонов, резонансов.

Лит.: Экспериментальная ядерная физика, под ред. Э. Серге, пер. с англ., т. 2, М., 1956; Segre E., Nuclei and particles, N. Y., 1964; Гольдманский В. И., Лейкин Е. М., Превращения атомных ядер, М., 1958. Е. М. Лейкин.

ЯДЕРНЫЕ ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ — разветвленные цепные реакции деления тяжелых ядер нейтронами, в процессе к-рых возрастает число нейтронов и возникает самоподдерживающийся процесс деления. Как и всякие разветвленные цепные реакции, Я. ц. р. — экзотермические. Огромные масштабы выделяющейся энергии обуславливают практическое использование Я. ц. р. как источника атомной энергии (см. *Ядерная энергия*).

Реальные условия протекания Я. ц. р. определяются соотношением вероятностей процессов разветвления реакции и ее обрыва. Преобладание разветвления обеспечивает самоподдерживающийся цепной процесс, преобладание обрыва означает отсутствие Я. ц. р. К разветвлению цепей в Я. ц. р. приводит лишь деление, в то время как обрыв цепей (т. е. уничтожение нейтронов без появления новых) может происходить при различных побочных ядерных реакциях с ядрами как самого делящегося вещества, так и др. веществ, присутствующих в системе, где протекает Я. ц. р., а также вследствие вылета нейтронов за пределы системы.

Характеристика развития Я. ц. р. в данной системе — коэффициент размножения k системы, равный отношению числа нейтронов, поглощаемых делящимся веществом в данном и предыдущем звеньях цепи. Наличие самоподдерживающегося цепного процесса возможно лишь при $k \geq 1$. Системы, в к-рых $k=1$, наз. критическими, системы с $k>1$ — надкритическими и системы с $k<1$ — подкритическими; k сильно зависит от изотопного состава, размеров и формы системы, в к-рой осуществляется Я. ц. р.

Природная смесь изотопов U ($\sim 99,28\%$ U^{238} и $\sim 0,71\%$ U^{235}) при любых размерах и форме системы без к.-л. посторонних добавок — всегда подкритическая. Это обусловлено тем, что нейтроны деления, взаимодействуя с ядрами U^{238} , с преобладающей вероятностью не вызывают новых актов деления, а испытывают неупругое рассеяние, отчего их энергия становится ниже минимальной, необходимой для деления U^{238} (~ 1 Мэв). Поэтому развитие разветвленной Я. ц. р. деления на быстрых нейтронах в природном U невозможно. Разветвление начинается преобладать над обрывом цепи в природной смеси изотопов U лишь при малых энергиях нейтронов, близких к энергии их теплового движения ($\sim 1/40$ эв при комнатной темп-ре). При таких энергиях сечение деления U^{235} столь велико, что деление U^{235} , несмотря на его малое содержание в смеси, оказывается преобладающим процессом. Однако при замедлении, происходящем в процессе столкновения с ядрами U, вследствие большой массы ядер нейтрон теряет энергию столь малыми порциями, что почти наверняка попадает в такую область энергий, где сечение радиационного захвата нейтронов ядрами U^{238} имеет ряд резонансных максимумов. Нейтрон с большей вероятностью поглощается и дальше в Я. ц. р. не участвует.

Для осуществления Я. ц. р. на медленных нейтронах используются ядерные реакторы, в к-рых природный или обогащенный изотопом U^{235} уран помещают в замедлителе (воде, тяжелой воде, графите) в виде отдельных блоков или равномерно распределяя его по объему. При столкновениях с легкими ядрами замедлителя нейтроны теряют энергию гораздо большими порциями, чем при столкновениях с ядрами U. Поэтому в присутствии замедлителя вероятность, что нейтрон деления в ходе замедления до тепловых энергий избежит радиационного захвата ядрами U^{238} , гораздо больше. Замедлители как бы доставляют ней-

троны в тепловую область в обход «опасной» области резонансных максимумов в сечении радиационного захвата U^{238} . Выполнение условия $k>1$, необходимого для пуска реактора, и дальнейшее управление работой реактора обеспечивается изменением доли нейтронов, поглощаемой ураном путем вывода или ввода в систему управляющих стержней, содержащих поглотители тепловых нейтронов.

В нек-рых типах реакторов, содержащих изотопы U^{233} , U^{235} , Pu^{239} , и в атомной бомбе осуществляется Я. ц. р. на быстрых нейтронах. При взаимодействии быстрых нейтронов деления с ядрами U^{235} , U^{233} и Pu^{239} преобладающим видом взаимодействия является деление: упругое и неупругое рассеяние не препятствуют делению этих ядер, т. к. они могут делиться и нейтронами, испытавшими рассеяние и потерявшими часть энергии. Единственный процесс обрыва цепей в данном случае — уход нейтронов за пределы блока из делящегося вещества. В реакторах на быстрых нейтронах деление происходит в центральной зоне, содержащей уран, сильно обогащенный легко делящимися изотопами (U^{235} и U^{233} , Pu^{239}).

Вылетающие из активной зоны быстрые нейтроны обычно поглощаются расположенными вокруг блоками из U^{238} или Th^{232} , в к-рых происходит образование соответственно Pu^{239} или U^{233} . Т. обр., в реакторах на быстрых нейтронах Я. ц. р. позволяет осуществить расширенное воспроизводство делящихся материалов.

В атомной бомбе происходит неконтролируемая Я. ц. р. на быстрых нейтронах в блоках из делящихся материалов — U^{233} , U^{235} или Pu^{239} . Соотношение вероятностей размножения и ухода нейтронов, а следовательно и k , увеличивается с уменьшением отношения поверхности блока к его массе, т. е., при заданных плотности и форме, с увеличением размеров и массы блока. Для осуществления неконтролируемой Я. ц. р. на быстрых нейтронах ($k>1$) необходимо обеспечить превышение массы делящегося вещества над определенным критич. значением, что достигается в атомной бомбе быстрым соединением неск. частей бомбы с образованием надкритич. массы в момент, когда нужно произвести взрыв.

Лит.: Глессон С., Эдлунд М., Основы теории ядерных реакторов, пер. с англ., М., 1954; Смит Г. Д., Атомная энергия для военных целей, пер. с англ., М., 1946.

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС (ЯМР) — метод, в основе к-рого лежит резонансное поглощение электромагнитных волн веществом в постоянном магнитном поле, обусловленное ядерным магнетизмом.

ЯМР открыт в 1946 независимо двумя группами амер. физиков, возглавляемых Ф. Блохом и Е. Перселом. Явление ЯМР обусловлено тем, что атомные ядра многих элементов имеют момент количества движения, т. е. вращаются относительно собственной оси, аналогично вращению электрона (спин электрона). Поскольку ядро имеет электрич. заряд, вращение вызывает появление магнитного момента. Магнитный момент μ и момент количества движения ядра P связаны соотношением:

$$\mu = \gamma P \quad (1)$$

Гиромагнитное отношение γ положительно, если μ параллелен P , и отрицательно при антипараллельных μ и P . Магнитные моменты атомных ядер выражаются в единицах ядерного магнетона:

$$\mu_0 = eh/4\pi Mc = 5,049 \cdot 10^{-24} \text{ эрг} \cdot \text{гаусс}^{-1} \quad (2)$$

где e — заряд электрона, h — постоянная Планка, M — масса протона, а c — скорость света в вакууме. Магнетон Бора μ_B , к-рый является единицей измерения магнитных моментов электронов, можно получить из (2) заменой массы протона на массу электрона.

Поскольку масса протона примерно в 2000 раз больше массы электрона, магнитные моменты ядер значительно меньше магнитных моментов электронов. Из всех ядер водород и фтор (H^1 и F^{19}) оказываются самыми удобными для наблюдения ЯМР благодаря наибольшей величине их магнитных моментов. Кроме того, поскольку эти элементы важны в химич. аспекте, протонный и фторный резонансы исследованы больше, чем резонансы других ядер. Значительный интерес для изучения химич. структуры представляют также резонансы ядер B^{11} , C^{13} , N^{14} , O^{17} , P^{31} и др.

Ядерные магнитные моменты μ в поле внешнего магнита H_0 (обычно $H_0 = 10^3 - 10^4$ эрстед) не просто располагаются вдоль его силовых линий, а прецессируют с угловой скоростью ω_0 относительно направления H_0 . На рис. 1. H_0 направлено по оси Z . Эта прецессия аналогична движению гироскопа в поле силы тяжести. Скорость прецессии:

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \frac{\gamma H_0}{\nu_0} = \left(\frac{\gamma}{2\pi}\right) H_0 \quad (3)$$

Для атома водорода — протона, $\gamma = 2,67 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1} \cdot \text{эрстед}^{-1}$, и в поле 10^4 эрстед частота прецессии $\nu_0 = 42,6 \text{ мгц}$, т. е. находится в метровом диапазоне радиоволн. Для создания условия резонанса введем далее в плоскость xy (рис. 1) вектор небольшого по

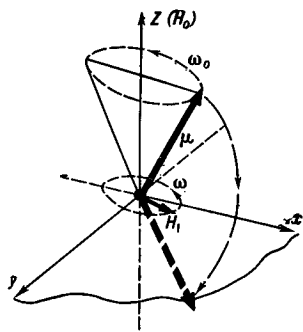


Рис. 1. Векторная диаграмма, иллюстрирующая возмущение прецессии магнитного момента в сильном поле H_0 слабым вращающимся полем H_1 .

величине поля $H_1 \ll H_0$, вращающегося в направлении прецессии. На магнитный момент теперь будет действовать сила $(\mu \cdot H_1)$, стремящаяся увеличить угол между μ и H_0 . Если бы поле H_1 вращалось со скоростью ω , отличной от ω_0 по величине или направлению, оно вызвало бы лишь небольшие кратковременные возмущения прецессии. Если же движение поля H_1 синхронно с прецессией μ , появляется постоянное возмущающее действие, «опрокидывающее» μ в отри-

цательное направление оси Z . Опрокидывание магнитного момента μ требует затраты некоторой энергии, к-рая поступает из источника поля H_1 . Эта энергия и фиксируется в виде сигнала резонансного поглощения. Т. обр., явление ЯМР заключается в возмущении прецессии ядерных моментов, находящихся в поле H_0 , небольшим переменным полем H_1 , направленным перпендикулярно H_0 . Резонанс наступает при совпадении скорости ω вращающегося поля H_1

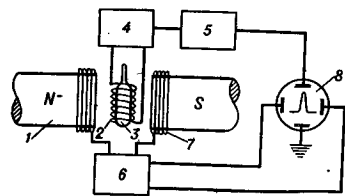


Рис. 2. Блок-схема аппаратуры экспериментального наблюдения сигнала ЯМР: 1 — магнит; 2 — высокочастотная катушка; 3 — ампула с образцом; 4 — генератор высокой частоты; 5 — приемник (усилитель и детектор); 6 — генератор магнитной развертки; 7 — катушки магнитной развертки; 8 — катодный осциллограф.

и скорости прецессии ω_0 ядер в поле H_0 :

$$\omega = \omega_0 = \gamma H_0 \quad (4)$$

(Совершенно так же ведут себя в магнитном поле электронные моменты, только частота прецессии их и, следовательно, частота электронного резонанса ЭПР примерно в 2000 раз больше).

Для практич. наблюдения ЯМР ампула с веществом, содержащим магнитные ядра, помещается в катушку радиочастотного генератора, рис. 2. Образец может быть в твердом, жидком или газообразном виде. Первые эксперименты с ЯМР были выполнены на атомах водорода в парафине и обычной жидкой воде. Катушка с ампулой располагается в зазоре магнита перпендикулярно направлению поля H_0 . Генератор создает на катушке слабое переменное поле H_1 . При выполнении условия (4) приемник регистрирует небольшое изменение напряжения на рабочем контуре в виде сигнала, общая форма к-рого дана на рис. 3.

Основные характеристики сигнала — интенсивность F_{max} и ширина линии δH , измеренная на половине высоты сигнала. Сигнал ЯМР может наблюдаться на экране катодного осциллографа или записываться самопишущим потенциометром. В стандартных спектрометрах чаще всего частота генератора поддерживается постоянной, а магнитное поле изменяется, медленно проходя область резонанса.

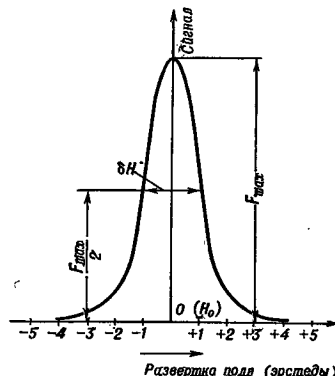


Рис. 3. Общая форма сигнала ЯМР: F_{max} — интенсивность линии; δH — ширина линии.

В реальных веществах ЯМР наблюдается не строго на одной частоте, как это следует из ур-ния (4), а в некотором интервале частот. Форма линии может также отличаться от приведенной на рис. 3. Конечная ширина линии обусловлена различием условий прецессии соседних магнитных ядер в веществе. Эти условия определяются структурой, агрегатным состоянием вещества и рядом других факторов. Поэтому спектры ЯМР стали полезным инструментом при исследовании внутреннего строения и межмолекулярных взаимодействий в твердых, жидких и газообразных соединениях. Важным фактором, определяющим ширину и форму линии ЯМР, является механизм установления равновесного распределения ядерных моментов образца в поле H_0 . Пока образец находится вне магнитного поля, ориентации векторов μ отдельных ядер хаотически распределены по всем направлениям вследствие теплового движения атомов и молекул. При внесении образца в поле H_0 часть векторов μ ориентируется по полю, а часть (меньшая) — против поля, за счет избыточной тепловой энергии. В этом случае, согласно правилам квантовой механики, ядра могут иметь только определенные, дискретные значения энергии, E_1 и E_2 . Переход к распределению в поле H_0 требует некоего времени. Такие процессы установления носят название релаксационных и проходят через взаимодействие релаксирующих частиц между собой и с окружающей средой. В теории ЯМР рассматривается два механизма релаксации. Первый характеризуется временем T_1 установления теплового равновесия между магнитными ядрами и окружающими атомами и молекулами (спин-решеточная релаксация). Второй характеризуется временем T_2 установления равновесия в самой системе магнитных ядер (спин-спиновая релаксация). Встречающиеся в экспериментах значения T_1 лежат в интервале от 10^{-4} до 10^4 сек. Для твердых тел T_1 больше, чем для жидкостей и газов. Релаксация ограничивает время жизни ядра в данном состоянии. Это приводит к конечному интервалу частот, в к-ром наблюдается резонанс

и ширина линии в единицах частоты:

$$\delta\nu = 1/2\pi T_{1,2} \quad (5)$$

где $T_{1,2}$ — T_1 или T_2 , в зависимости от того, какая релаксация преобладает. Для твердых тел $T_2 \ll T_1$ и основной является спин-спиновая релаксация. Ширина линий ЯМР в твердых веществах составляет единицы и десятки *эрсед*. В маловязких жидкостях линии очень узкие (10^{-3} — 10^{-5} *эрсед*). Интенсивность и ширина линий ЯМР зависят от напряженности поля H_1 . Это связано с т. наз. эффектом насыщения H_1 . Дело в том, что разность энергий соседних уровней, $E_2 - E_1 = \Delta E$, очень мала. Небольшим оказывается и избыток ядер на нижнем уровне E_1 . Этот избыток определяется ур-ием Больцмана:

$$n_{E_1}/n_{E_2} = \exp(\Delta E/kT) = \exp(2\mu H_0/kT) \quad (6)$$

где n_{E_1} , n_{E_2} — населенность соответствующих уровней, k — постоянная Больцмана, T — темп-ра образца в °К. Напр., для протонов в поле 5000 *эрсед* при комнатной темп-ре отношение (6) составляет всего лишь 1,000004. Поглощение энергии поля H_1 в момент резонанса соответствует переходу части ядер с уровня E_1 на уровень E_2 . Если релаксация не успевает восстанавливать значения населенностей, происходит их выравнивание — интенсивность сигнала уменьшается и форма его искажается. Поэтому одним из условий наблюдения ЯМР является $H_1 \ll H_0$. Степень насыщения характеризуется величиной:

$$D = (1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{-1} \quad (7)$$

к-рая в эксперименте не должна слишком отличаться от единицы. При условии, что $D=1$, зависимость сигнала поглощения от практически важных параметров определяется ур-ием:

$$F_{\max} = \text{const} \cdot N (\mu^2 H_0^2 / 3kT) \gamma^2 H_1 T_2 \quad (8)$$

где N — число магнитных ядер в образце. Кроме релаксации и насыщения, ширина линии может зависеть от неоднородности магнитного поля H_0 в различных точках образца. Поэтому одним из основных требований к магнитам спектрометров ЯМР является высокая однородность поля в рабочем объеме.

ЯМР в твердых веществах зависит от взаимного расположения магнитных моментов и расстояния между ними. Рассмотрим пару ядер, расположенных на расстоянии r Å друг от друга. Пример таких изолированных пар представляют молекулы воды в кристаллогидратах. Так как наиболее распространенный изотоп кислорода O^{16} не имеет магнитного момента, каждый протон H_2O находится в поле своего соседа по молекуле. Величина локального поля, к-рое чувствует протон со стороны соседа $H_{\text{лок.}} \approx \pm \mu/r^3$, поскольку возможны две ориентации относительно H_0 . В итоге каждое ядро будет находиться в поле $H = H_0 \pm H_{\text{лок.}}$ и резонансная частота в интервале $\delta\omega = 2\gamma H_{\text{лок.}}$. Величина $H_{\text{лок.}}$ в твердых веществах обычно имеет значения единиц и десятков *эрсед*. Поэтому наблюдаемые линии оказываются достаточно широкими. Более точный анализ показывает, что линия ЯМР изолированных молекул воды состоит из двух частично перекрывающихся компонент, рис. 4, 2. Структурные особенности расположения ядер особенно хорошо проявляются в спектре ЯМР, если в веществе содержатся изолированные группы с небольшим числом ядер. Так, характерный вид имеют линии единичных протонов (группы OH^-), пар протонов (H_2O , CH_2 и др.) и троек протонов — ионы H_3O^+ , группы CH_3 . Это позволяет эффективно применять ЯМР, в ряде случаев для уточнения химич. строения, поскольку один лишь вид линии опре-

деляет протонную группировку. Прделанный таким образом анализ спектров кристаллогидратов нек-рых кислот позволил представить их структуру в виде H_3ONO_3 , $(H_2O)_2 SO_4$, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

ЯМР находит также широкое применение для изучения молекулярных движений в твердых веществах.

Известно, что в твердых телах отдельные группы атомов (молекулы или ионы) могут быть подвижными. Для ЯМР существенны гл. обр. вращательные и поступательные движения, при к-рых линии сужаются. Колесательное движение незначительно изменяет линию ЯМР. Молекулярное движение оказывает влияние на спектр ЯМР, когда частота его сравнима

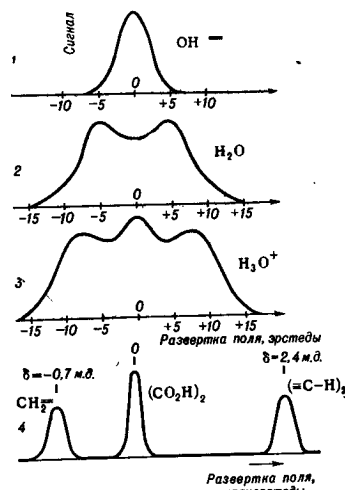


Рис. 4. Линии ЯМР протонов: 1 — изолированные протоны — группы OH^- в твердом теле; 2 — изолированные пары протонов — молекулы H_2O в твердом теле; 3 — изолированные тройки протонов — ионы H_3O^+ в твердом теле; 4 — спектр высокого разрешения кислоты Фейста в тяжелой воде с избытком дейтероксида натрия.

с шириной линии. Обычно эти частоты имеют порядок 10^4 — 10^5 *гц*. Изменения в спектрах ЯМР при появлении движения дают возможность исследовать процессы плавления, кристаллизации (полимеризации), структурирования и т. д. Изучение температурной зависимости ширины линии позволяет найти энергию движения, ответственного за сужение линии. Может быть определен вид движения молекулы или иона (односное вращение, сферич. вращение, диффузия и др.). Различие линий ЯМР жесткой решетки и динамич. фазы позволяет исследовать системы твердое тело — жидкость (пластификаторы в полимерах, влажность различных веществ и т. д.).

ЯМР жидкостей во многом отличается от ЯМР твердых тел. Интенсивное молекулярное движение в жидкости осредняет локальные поля соседних магнитных ядер почти до нуля и линия ЯМР становится узкой. Характер спектра ЯМР жидкости часто определяется магнитным взаимодействием ядра с электронной оболочкой молекулы, в к-рой находится ядро. Магнитное поле H_0 вызывает появление диамагнитного момента электронной оболочки. Магнитные силовые линии внешнего поля как бы отклоняются от ядра, т. е. магнитное ядро экранируется электронами оболочки. Величина экранирующего поля меняется от значения порядка $H_0 \cdot 10^{-5}$ для протонов до значений $H_0 \cdot 10^{-2}$ для тяжелых атомов. Такое экранирование есть и в твердом веществе, но там оно незаметно из-за более сильных локальных полей. Ядра, находящиеся в различных молекулах или в химически различных положениях одной молекулы, экранируются неодинаково. Поэтому резонанс таких ядер наблюдается при разных частотах. Смещение резонансных частот химически неэквивалентных ядер, пропорциональное полю H_0 , наз. химическим сдвигом. Химич. сдвиг измеряется относительно стандартного вещества, магнитные ядра к-рого структурно эквивалентны. Для протонного резонанса эталонным веществом служат тетраметилсилан, циклогексан, вода и др. Химич. сдвиги выражаются в безразмерных

единицах константы экранирования δ :

$$\delta = \frac{H - H_{\text{эт.}}}{H_{\text{эт.}}} \cdot 10^6 \text{ м. д.} \quad (9)$$

где H и $H_{\text{эт.}}$ — соответственно положения исследуемой и эталонной линии (м. д. — миллионные доли). Пример химич. сдвига представляет спектр ЯМР протонов этилового спирта $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Спектр этанола содержит три отдельных сигнала, отвечающих протонам метиловой, метиленовой и гидроксильной групп. Поскольку интенсивности линий относятся как 3 : 2 : 1, то принадлежность их легко определяется. Расстояние между сигналами метиленовых и метильных протонов на частоте 40 мгц ($H_0 = 9395$ эрстед) равно 98 гу или $\delta = 2,45$ м. д. Спектры ЯМР, характеризующиеся химич. сдвигами, наз. спектрами высокого разрешения. Известны спектры высокого разрешения и химич. сдвиги протонов большого числа разнообразных соединений, рис. 5. Знание химич. сдвигов

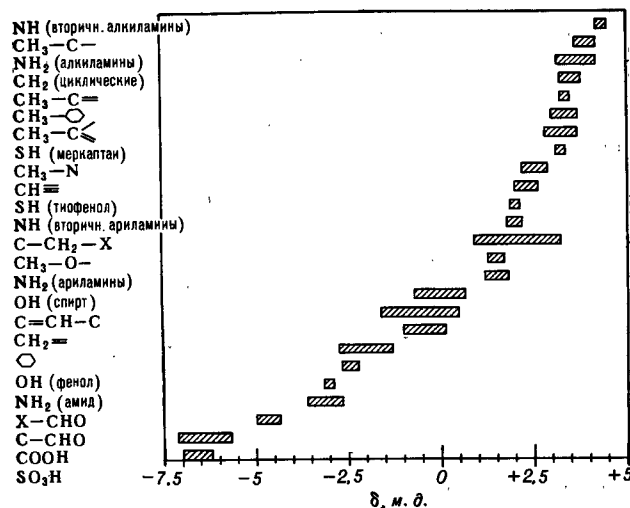
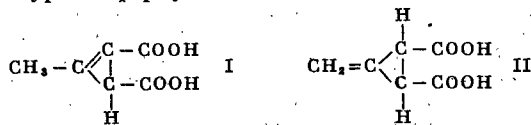


Рис. 5. Характеристические химич. сдвиги протонных сигналов некоторых водородсодержащих групп относительно сигнала H_2O .

позволяет идентифицировать некоторые группы в молекулах, а распределение интенсивности спектра дает возможность установить относительное число неэквивалентных ядер. При помощи протонного резонанса выяснено, напр., строение кислоты Фейста. В литературе приводились доказательства в пользу двух структурных формул



Был исследован спектр протонного резонанса натриевой соли кислоты Фейста, растворенной в D_2O , содержащей дейтероксид натрия. Применение D_2O в качестве растворителя позволяет устранить очень интенсивную линию протонов воды. Небольшое количество H_2O (или HDO), образующееся в результате нейтрализации двух карбоксильных групп кислоты, используется как внутренний эталон для калибровки спектра. Кроме этой эталонной линии, в спектре наблюдаются еще две линии, рис. 4. Положение одной из них характерно для протонов винила, $\delta = -0,7$ м. д., рис. 5. Другая линия смещена в сторону сильных полей, $\delta = 2,4$ м. д., и принадлежит протонам трехчленного цикла. Площади этих двух линий одинаковы,

т. е. каждая линия соответствует одинаковому числу протонов, в данном случае двум. Сигнал от кислотных протонов в спектре конечно отсутствует. Т. обр., структура II полностью соответствует наблюдаемому спектру. Спектры ЯМР высокого разрешения позволяют исследовать вопросы природы химич. связи. Так, существует определенная зависимость между химич. сдвигом сигнала ЯМР фтора и электроотрицательностью соединенного с ним атома. Химич. сдвиг между сигналом от молекулы HF (ионная связь) и сигналом от молекулы F_2 (ковалентная связь) составляет 625 м. д. Зависимость химич. сдвигов от типа связи обнаруживается и для протонов в целом ряде соединений. Широко используются химич. сдвиги для изучения водородной связи. Присутствие в связи $\text{AH} \dots \text{B}$ атома В нарушает электронную оболочку АН, изменяет степень экранирования протона и, следовательно, величину химич. сдвига свободной связи АН.

Источником дальнейшего усложнения спектров жидкостей является косвенное спин-спиновое взаимодействие. Детальное исследование ряда спектров обнаруживает в них дополнительное расщепление (мультиплетность) линий, не зависящее от H_0 , как это следует для химич. сдвига. Объяснение этому найдено в механизме связи ядер через электронные оболочки. Ядерный магнитный момент стремится определенным образом ориентировать спины окружающих его электронов. Те, в свою очередь, ориентируют спины электронов соседних ядер и через них ориентация передается на соседнее ядро. Так, в чистом сухом этиловом

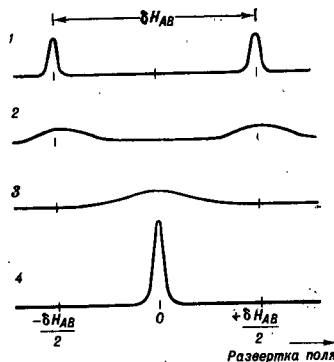


Рис. 6. Изменение формы линий ЯМР при обмене протонов между двумя магнитно неэквивалентными положениями А и В для $P_A = P_B$ в зависимости от скорости обмена: 1 — обмена нет; 2 — медленный обмен; 3 — промежуточный обмен; 4 — быстрый обмен.

спирте сигнал протона гидроксила расщеплен в триплет вследствие взаимодействия с протонами метиленовой группы. Мультиплетность спектров высокого разрешения находится в прямой зависимости от количества и магнитных свойств ближайших соседей данного ядра или группы ядер. Поэтому исследование тонкой структуры спектров расширяет и уточняет данные, полученные от измерения химич. сдвигов.

ЯМР высокого разрешения успешно используется для изучения химич. кинетики, в частности быстрых обменных реакций с временем порядка $1 \div 10^{-8}$ сек. Большинство изучавшихся методом ЯМР обменных реакций представляет быстрый обмен атомов водорода, принадлежащих разным молекулам или неэквивалентным положениям одной молекулы. В случае обмена в водородной связи протон находится либо в состоянии $\text{AH} \dots \text{B}$, либо в состоянии $\text{A} \dots \text{HB}$. Если обмена вообще нет или он происходит редко, в спектре ЯМР наблюдаются два отдельных сигнала в соответствии с различным окружением протона у атомов А и В. С ростом скорости обмена отдельные сигналы постепенно сливаются в одну узкую линию с центром на средней частоте, рис. 6.

$$\nu_{\text{ср.}} = P_A \nu_A + P_B \nu_B \quad (10)$$

где P_A и P_B — вероятности пребывания протона в положениях А и В. Вероятности P_A и P_B связаны с сред-

ним временем жизни τ протона в двух положениях:

$$P_A = \tau_A / (\tau_A + \tau_B), \quad P_B = \tau_B / (\tau_A + \tau_B) \quad (11)$$

При медленном обмене [$\tau_A, \tau_B > (v_A - v_B)^{-1}$] отдельные сигналы только уширяются. Промежуточная скорость обмена [$\tau_A, \tau_B \approx (v_A - v_B)^{-1}$] приводит к слиянию двух линий в одну широкую. В предельном случае быстрого обмена [$\tau_A, \tau_B \ll (v_A - v_B)^{-1}$] одиночная линия сужается. Можно определить константы соответствующих реакций:

$$k_1 = 1/\tau_A, \quad k_2 = 1/\tau_B \quad (12)$$

Значения τ_A и τ_B находятся из измерений ширины и положения линий для различных скоростей реакции. При исследовании растворов часто наблюдают не разделенные линии для диссоциированной и недиссоциированной молекул, а одну уширенную компоненту, частота к-рой лежит между частотами для диссоциированной и недиссоциированной молекул. Этот эффект объясняется динамич. природой равновесия диссоциации. Зависимость обменной линии от концентрации и степени диссоциации позволяет исследовать методом ЯМР равновесие водных растворов одно- и многоосновных кислот, оснований и солей. Соотношения (10—12) могут использоваться при изучении заторможенных вращений, переходов от *цис*- к *транс*-конфигурациям и т. д., если между конфигурациями существует химич. сдвиг. Предполагается, что обменные реакции и процессы переориентации подчиняются экспоненциальному закону, к ним применимо уравнение Аррениуса:

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (13)$$

Энергия активации E оценивается по зависимости k от темп-ры. ЯМР-спектроскопия находит некое применение для наблюдения за изменением концентрации какого-либо компонента в реагирующих смесях. Эти измерения практически применимы только для медленных реакций. При концентрационных измерениях интенсивность сигнала удобнее измерять площадью под линией ЯМР. В отличие от (8), площадь сигнала не зависит от T_2 . Релаксационные характеристики ЯМР — T_1 и T_2 чрезвычайно чувствительны к любому изменению структуры или состава жидкости. Даже небольшие (10^{-6} — 10^{-5} M) концентрации парамагнитных ионов в растворе заметно изменяют релаксацию. Поэтому непосредственное измерение T_1 и T_2 важно в химии комплексных соединений для изучения состояния ионов в растворе, комплексообразования и устойчивости комплексов в растворе.

Лит.: Абрагам А., Ядерный магнетизм, пер. с англ., М., 1963; Пиментел Дж., Мак-Келлан О., Володородная связь, пер. с англ., М., 1964; Леше А., Ядерная индукция, пер. с нем., М., 1963; Ямр-и явр-спектроскопия, пер. с англ., М., 1964; Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г., Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, пер. с англ., М., 1962; Робертс Дж., Ядерный магнитный резонанс, пер. с англ., М., 1961; Эндрю Э., Ядерный магнитный резонанс, пер. с англ., М., 1957. В. Ф. Чуваев.

ЯДОХИМИКАТЫ — химические препараты, применяемые в сельском хозяйстве и промышленности для борьбы с различными видами вредных организмов (см. *Акарициды*, *Антисептики*, *Бактерициды*, *Гербициды*, *Инсектициды*, *Фунгициды*, *Протравители семян*).

ЯДРО АТОМНОЕ — центральная часть атома, в к-рой сосредоточена основная часть его массы и положительный электрич. заряд, равный по величине суммарному заряду всех электронов, имеющих в нейтральном атоме. Линейные размеры Я. а. (10^{-12} — 10^{-13} см) в десятки тысяч раз меньше линейных размеров атома. Я. а. состоит из протонов и нейтронов (нуклонов). Положительный электрич. заряд Я. а. в единицах заряда электрона равен числу Z входящих в состав ядра протонов. Величина Z сов-

падает с порядковым номером данного элемента в периодич. системе Менделеева и называется также атомным номером ядра. В природе встречаются элементы, Я. а. к-рых содержат не более 92 протонов. Я. а. с $Z > 92$ синтезированы в лабораториях; в настоящее время известны Я. а. с Z до 104. Сумма числа протонов Z и нейтронов N наз. массовым числом A ядра. А — ближайшее целое число к величине ат. веса данного Я. а. Известны Я. а. с A до 260.

Я. а. обозначается символом химич. элемента X с индексами Z, N, A : ${}^A_ZX_N$. Напр., ядро висмута с $Z=83, N=126$ и $A=209$ обозначается ${}^{209}_{83}\text{Bi}_{126}$. Обычно

обозначения упрощаются, и Я. а. обозначается ${}^{209}\text{Bi}$, или просто Bi^{209} , поскольку химич. символ характеризует величину Z , а $N=A-Z$. Указание A необходимо, ибо у одного и того же элемента существуют разновидности (см. *Изотопы*), Я. а. к-рых содержат одинаковое число протонов Z , но различное число нейтронов N , и, следовательно, имеют разные массовые числа. Я. а. с одинаковыми A , но различными Z наз. изобарами; число протонов Z и нейтронов N у изобаров различно. Я. а. с одинаковым числом нейтронов, но различными A и Z наз. изотонами.

Существование ядер обусловлено специфич. силами, действующими между нуклонами и носящими название ядерных сил. Эти силы характеризуются большой величиной, во много раз превосходящей кулоновское отталкивание одноименно заряженных протонов. Но, в отличие от электрических (и гравитационных) сил, ядерные силы являются короткодействующими. Ядерное взаимодействие между нуклонами практически прекращается, если расстояние между ними превышает примерно 10^{-13} см, т. наз. радиус действия ядерных сил. Точный закон действия ядерных сил пока неизвестен. Ядерные силы обладают свойством насыщения, к-рое проявляется в приблизительно постоянстве плотности ядерного вещества в различных ядрах. Ядерные силы зарядов независимы — величина ядерных сил, действующих между нейтроном и протоном, такая же, как и сил, действующих между двумя протонами или двумя нейтронами, если частицы находятся в одинаковых состояниях. Прочность Я. а. характеризуется полной энергией связи — энергией, к-рую необходимо затратить, чтобы разделить ядро на составляющие его протоны и нейтроны. Полная энергия связи равна дефекту массы, выраженному в энергетич. единицах. Часто используют также понятие удельной энергии связи, т. е. средней энергии связи, приходящейся на 1 нуклон ядра. Энергия связи частицы в ядре (нуклона, α -частицы и т. п.) — энергия, необходимая для отделения этой частицы от ядра. По своим масштабам энергии связи нуклонов в ядрах в миллионы раз превышают энергии связи химич. соединений и по порядку величины составляют несколько $M\text{эв}$. Энергии связи отдельных протонов и нейтронов в различных Я. а. могут существенно различаться, в особенности у легких ядер. Напр., энергия связи нейтрона в ядре Si^{28} достигает 18,7 $M\text{эв}$, тогда как для Be^9 она составляет всего лишь 1,6 $M\text{эв}$. Наиболее прочными являются ядра с четным числом протонов Z и нейтронов N (четно-четные ядра). Эти ядра оказываются и наиболее распространенными. Ядра с нечетным числом нуклонов A , т. е. с четным Z и нечетным N (четно-нечетные) или нечетным Z и четным N (нечетно-четные), оказываются менее прочными. Эти ядра менее распространены, нежели четно-четные ядра. Наименьшей прочностью характеризуются нечетно-нечетные ядра. Известно всего 4 устойчивых нечетно-нечетных ядра: ${}^2\text{H}$, ${}^3\text{Li}$, ${}^{14}\text{N}$ и ${}^{10}\text{B}$. Особенно прочными являются ядра, со-

державшие 2, 8, 20, 50 и 82 протона или нейтрона и 126 нейтронов, напр. ${}^2\text{He}_2^{16}$, ${}^8\text{O}_8^{16}$, ${}^{50}\text{Sn}_{120}^{170}$, ${}^{126}\text{Bi}_{126}^{252}$. Указанные значения Z и N наз. магическими числами, а Я. а. с такими Z или N — магическими ядрами.

Для того чтобы Я. а. было устойчивым и не испытывало самопроизвольно превращений с образованием других Я. а., его масса должна быть меньше суммы масс ядер — продуктов такого превращения. Устойчивым Я. а. соответствует определенное оптимальное соотношение между числом протонов и числом нейтронов. Это соотношение $N/Z \approx 1$ у легких ядер и увеличивается с ростом A до $\sim 1,6$ у тяжелых ядер. Ядра с избытком или недостатком нейтронов по сравнению с устойчивыми Я. а. оказываются радиоактивными (см. *Радиоактивность*). При $Z \geq 84$ все ядра радиоактивны, и там оптимальному значению N/Z отвечает не абсолютная устойчивость, а бета-стабильность, т. е. устойчивость к бета-распаду.

Размеры Я. а. характеризуют радиусом R (при этом предполагается, что ядро — однородная сфера). Объем ядра пропорционален A , поэтому радиус Я. а. обычно описывают выражением $R = \gamma_0 A^{1/3}$, где γ_0 — постоянная, равная $(1,1-1,2) \cdot 10^{-13}$ см.

Я. а. обладают собственными механич. моментами, или спинами. Спин Я. а. возникает в результате геометрич. сложения спинов отдельных нуклонов, а также моментов количества движения, обусловленных их движением внутри ядра. В зависимости от значения A спины Я. а. принимают либо целые, либо полуцелые (в единицах постоянной Планка $\hbar$) значения; все Я. а. с нечетным A имеют полуцелые спины, все Я. а. с четным A — целые спины. При этом величины спинов Я. а. оказываются сравнительно не большими и никогда не достигают даже $A^{1/2}$, т. е.

суммы абс. значений спинов нуклонов; более того, спины всех четно-четных ядер равны нулю. Это объясняется тем, что механич. моменты нуклонов внутри ядра ориентируются попарно в противоположных направлениях, что приводит к их взаимной компенсации.

Я. а. могут иметь также магнитные дипольные и электрические квадрупольные моменты. Существование первых связано с отсутствием сферич. симметрии в распределениях собственных магнитных моментов и токов, возникающих при движении заряженных протонов внутри ядра; существование вторых — с отсутствием сферич. симметрии в распределении заряда Я. а. Магнитные дипольные моменты имеются только у Я. а. со спином $\geq 1/2$, электрич. квадрупольные моменты — только у Я. а. со спином ≥ 1 . Четно-четные ядра, спин к-рых равен нулю, не имеют ни магнитного, ни электрич. моментов. Магнитные дипольные моменты Я. а. выражаются в единицах ядерного магнетона $\mu = \frac{eh}{2mc} = 5,043 \cdot 10^{-24}$ эрг/гаусс. Положительное

значение магнитного момента означает, что он ориентирован в том же направлении, что и спин; отрицательное значение соответствует ориентации магнитного момента, противоположной ориентации спина. Электрич. квадрупольные моменты Я. а. выражают в единицах $e \times \text{см}^2$, где e — электрич. заряд протона. Положительным значениям электрич. квадрупольного момента соответствует распределение заряда в виде вытянутого эллипсоида вращения (сигарообразное); отрицательным — распределение заряда в виде сплюснутого эллипсоида (чечевицеобразное).

Я. а. обладают спектром уровней энергии, т. е. набором возбужденных состояний с различными энергиями, в к-рых оно может находиться.

Специфич. особенность спектра уровней Я. а. в том, что спектр остается дискретным, даже если Я. а. обладает энергией, достаточной для отделения нуклона, т. е. превышающей его энергию связи. Это отличает спектр уровней Я. а. от спектра уровней атома. В случае атома спектр оказывается дискретным, как правило, лишь в тех случаях, когда энергия возбуждения не превышает энергии связи электрона (ионизационный потенциал). Если же энергия возбуждения больше ионизационного потенциала, то спектр становится сплошным. Сохранение в аналогичных случаях дискретности спектра уровней Я. а. обусловлено тем, что энергия возбуждения Я. а. не сосредоточивается у отдельного нуклона, а распределяется среди большого числа нейтронов и протонов. В результате ни одна из этих частиц не обладает энергией, достаточной для вылета из Я. а.

Современная теоретич. физика не дает детального описания свойств Я. а., что прежде всего объясняется ограниченностью сведений о природе и свойствах ядерных сил. Отсутствие последовательной теории вынуждает физиков использовать для описания Я. а. модельные представления, в основе к-рых лежит аналогия между Я. а. и какой-либо известной системой. Наиболее широкое распространение получили 3 модели Я. а.: модель оболочек, капельная модель и, наконец, обобщенная модель. В модели оболочек предполагается, что протоны и нейтроны Я. а., подобно электронам в атоме, заполняют определенные оболочки, причем целиком заполненным оболочкам соответствуют магич. числа нуклонов. Магич. ядра оказываются аналогами атомов инертных газов, завершающих периоды в системе Менделеева. Порядок заполнения нуклонных и электронных оболочек, а также магич. числа нуклонов и числа электронов в оболочках инертных газов различны вследствие отличия сил, действующих в Я. а., от электрич. сил, действующих в атоме. Модель оболочек объяснила обнаруженную на опыте периодичность нек-рых свойств Я. а., структуру легких ядер, существование областей *изомерии* и другие факты. Эта модель основана на рассмотрении движения отдельных нейтронов и протонов внутри ядра. В противоположность ей, в капельной модели Я. а. рассматривается как сплошная среда, где происходят лишь коллективные движения частиц, напр. колебания поверхности, в к-рых участвует большое число нуклонов. Капельная модель Я. а. опирается на аналогию между ядром и каплей жидкости, в основе к-рой лежат такие опытные факты, как пропорциональность объема Я. а. числу нуклонов (т. е. постоянство плотности Я. а.) и близость удельных энергий связи в различных ядрах. Плотность жидкой капли и энергия взаимодействия молекулы жидкости с окружающими ее соседями также постоянны и не зависят от размеров капли. Капельная модель Я. а. позволила описать зависимость полной энергии связи от массового числа A , успешно объяснила механизм многих ядерных реакций. Эта модель дает правильное представление о процессе деления тяжелых ядер. Так, устойчивость ядра по отношению к делению определяется конкуренцией электростатич. отталкивания протонов и противодействующего ему поверхностного натяжения.

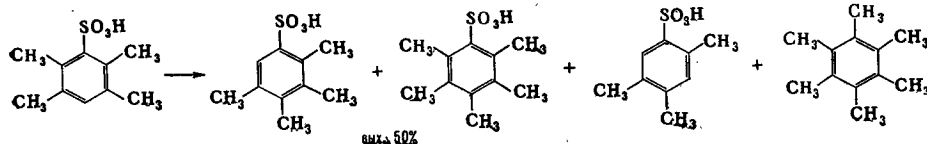
Как модель оболочек, так и модель жидкой капли позволяют описать лишь ограниченный круг явлений и не дают полного представления о структуре и свойствах Я. а. Была создана также обобщенная модель, согласно к-рой нуклоны в заполненных оболочках образуют «остов» ядра. Нуклоны, находящиеся вне заполненных оболочек, взаимодействуют с остовом и могут вызывать его деформацию, к-рая возникает вследствие коллективного движения нуклонов в заполненной оболочке. Обобщенная модель

Я. а. не только объединяет в себе основные черты модели оболочек и капельной модели, но и позволяет сделать ряд новых выводов. Так, на основании обобщенной модели было показано существование вращательных уровней у несферич. четно-четных Я. а., объяснены значения электрических, квадрупольных моментов Я. а. и т. д.

Лит.: Влатт Дж., Вайскофф В., Теоретическая ядерная физика, пер. с англ., М., 1954; Экспериментальная ядерная физика, под ред. Э. Сегре, пер. с англ., т. 1—3, М., 1955—61. Е. М. Лейкин.

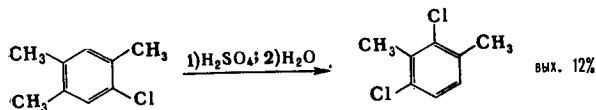
ЯДЫ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ — см. Катали-
тические яды.

ЯКОВСЕНА РЕАКЦИЯ — катализируемая кислотами миграция алкильных групп и атомов галогена в полиалкилбензолсульфокислотах, полиалкилгалогено-бензолах или полигалогено-бензолах с образованием вицинальных изомеров:

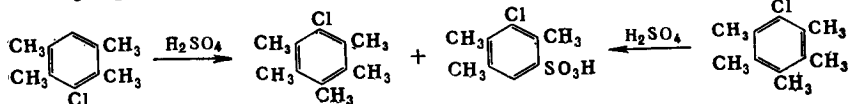


Из схемы видно, что наряду с изомеризацией происходят и межмолекулярные перемещения (диспропорционирование). В Я. р. вступают лишь тетра- и пентазамещенные бензола.

Галогенозамещенные бензола, содержащие, по крайней мере, один заместитель, легко вступают в Я. р., причем в зависимости от строения исходного соединения наблюдается как изомеризация, так и диспропорционирование:



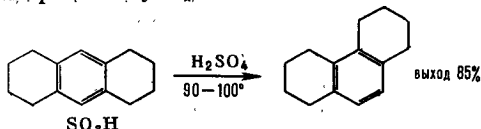
В хлорзамещенных тетраметилбензолах при действии H_2SO_4 имеет место перемещение метильной группы



В бромпроизводных происходит интермолекулярное образование дибромпроизводных:



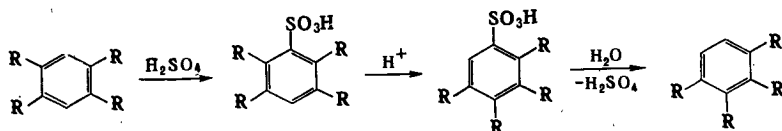
Примером внутримолекулярного переалкилирования в условиях Я. р. является изомеризация октагидроантрацен-9-сульфо-кислоты:



Механизм Я. р. с достоверностью не установлен; однако доказано, что при внутримолекулярной Я. р. не образуется алкилкатионов, как кинетически независимых частиц.

Я. р. обычно осуществляют нагреванием ароматич. углеводорода с H_2SO_4 . Образующиеся при этом сульфокислоты претерпевают изомеризацию углеродного

скелета, а при дальнейшей перегонке с водяным паром могут быть переведены в соответствующие углеводороды:



Реакция открыта О. Яковсеном в 1886.

Лит.: Смит Л., в кн.: Органические реакции, сб. 1, пер. с англ., М., 1948, с. 492; Macgill E. N., Webb D., J. Org. Chem., 1962, 27, № 12, 4408. Л. Герман.

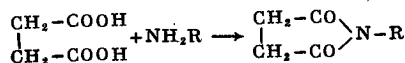
ЯНТАРНАЯ КИСЛОТА (этан-1,2-дикарбоновая к-та) $HOOCCH_2CH_2COOH$, мол. в. 118,09—третий член гомологич. ряда двухосновных предельных кислот; бесцветные кристаллы, т. пл. 183° ; выше 235° отщепляет H_2O , переходя в янтар-

ный ангидрид $\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \quad \quad | \\ CH_2-CO \end{matrix} O$; легко возгоняется при $130-140^\circ$ (1—2 мм); d_4^{20} 1,563.

Растворимость (г/100 г): в воде 6,8 (20°), 121 (100°); в спирте 9,9 (5°); в эфире 1,2 (15°). Нерастворима в бензоле, бензине, хлороформе. Константы диссоциации: $K_1=7,4 \cdot 10^{-5}$, $K_2=4,5 \cdot 10^{-6}$.

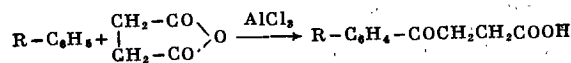
Метиленовые группы Я. к. обладают высокой реакционной способностью, что связано с влиянием карбоксильных групп. При бромировании Я. к. дает дибром-янтарную кислоту $HOOC-(CHBr)_2-COOH$. Ди-эфиры Я. к. конденсируются с кетонами (см. Штоббе конденсация) и с альдегидами.

С аммиаком и аминами Я. к. образует сукцинимид и его N-замещенные аналоги:



(R-H, алкильная или арильная группа). Моно- и диамиды Я. к., получаемые с ароматич. и гетероцикл. аминами, применяют для синтеза нек-рых красителей, инсектицидов и лекарственных веществ. Я. к. и ее ангидрид легко вступают в Фриделя—Крафта реакцию с

ароматич. соединениями (т. наз. сукциноилирование), образуя производные 4-арил-4-кетомасляной к-ты:



Я. к. содержится в незначительном количестве в буром угле и различных смолах и в янтаре, найденна во многих растениях. В промышленности ее получают обычно гидрированием малеинового ангидрида или фумаровой к-ты и другими методами.

Я. к. используют для получения нек-рых пластмасс, эластомеров, полиэфирных и алкидных смол, а также для синтеза полиядерных ароматич. углеводородов, мышьяк- и ртутьсодержащих лекарственных препаратов и в аналитической химии.

А. Г. Гинзбург.

ЯНТАРЬ — ископаемая смола хвойных деревьев третичного периода. Твердость 1,5—3, плотн. 0,97—1,126. Темп-ра размягчения ок. 150° , темп-ра плавления выше 300° . Цвет от желто-красного до бурого. Я. широко применяют для поделок украшений.

АЛФАВИТНО-ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Абиетиновая кислота 1-17; 2-587
Абразит 2-735
Абрикосовое масло 2-73, 75
Абродан 4-804
Абродил 4-804
Абсолютная температура 1-17
Абсолютный геологический возраст — см. Возраст геологический абсолютный
Абсолютный нуль, принцип недостижимости 5-250
Абсолютных скоростей реакций теория — см. Переходного состояния метод
Абсорбенты 1-19
Абсорбционная спектроскопия 1-18
Абсорбция 1-19
— масляная 1-22
Авенин 4-347; 5-521
Авертин 3-363
Авиаль 1-157
Авиценнит 5-10
Авогадрит 5-781
Авогадро закон 1-23; 5-664
Авогадро число 1-23
Автобим 2-629
Автоклавы лабораторные 1-23; 1-696
Автолиз — см. Аутолиз
Автолы 1-25
Автоматическое регулирование производственных процессов 4-564
Авторадиография — см. Радиоавтография
Агар 1-26; 2-385
Агароза 1-26
Агглютинация 2-224
Агелон 5-252
Агликон — см. Гликозиды
Агилрал 5-836
Агломерация 4-10
Аглюкон — см. Гликозиды
Адалин 1-26; 2-943
Адамантан 1-26
Адамкевича реакция 1-27
Адамса катализатор 1-27
Адамсит 1-27, 57; 5-385
Аданон 5-382
Адегия 1-27
Аденды — см. Комплексные соединения
Аддукт 1-30
Аденилаткиназа 5-482
Адениловые кислоты 1-32
Аденилпирозинформная кислота 1-33
Аденин 1-30; 3-592; 4-410
Адениндеоксирибозид 3-603
Аденоза 4-676
S-Аденозилметионин 3-198
Аденозин 1-31; 3-603
Аденозин-5'-дифосфат 3-611
Аденозиндифосформная кислота 1-32; 2-1042
Аденозин-5'-монофосфат 3-611
Аденозинмонофосформные кислоты 1-32
Аденозин-5'-трифосфат 3-611
Аденозинтрифосфатазы 1-31
Аденозинтрифосформная кислота 1-33; 2-1042
Аденозин-2'- и 3'-фосфат 3-611
Аденозин-5'-фосфат 5-505
Аденозинфосформные кислоты 1-32; 437
Адиабатные процессы 1-34
Адибекс 3-907
Адипинаты 4-50, 47
Адипинкетон 5-851
Адипиновая кислота 1-34
Адипион 4-651
Адилены 4-216, 607; 5-358, 359
Адкинса катализатор 1-35
Адонит 3-254; 4-674
Адреналин 1-35; 2-945
Адренокортикотропный гормон 1-36
Адрианол 3-103
Адроны 5-987, 989
Адсорбенты 1-37, 96; 3-280
Адсорбционное понижение прочности твердых тел 1-39
Адсорбционные индикаторы 2-253
Адсорбция 1-41, 19, 97, 877, 948; 4-96; 5-624
— Гиббса уравнение 1-877
— Лэнгмюра уравнение изотермы 2-994
Адсорбция радиоактивных элементов 1-48
Адурил — см. Проявляющие вещества
Ажгонное масло 5-1053

Азасерин 1-49
Азациклопропан 5-1036
Азелаиновая кислота 1-49
Азеотропные смеси 1-50
Азетидин 5-258
Азид свинца 1-55, 562; 2-270
Азидин 4-23
5-Азидотетразол 1-56
Азидотугольная кислота 1-56
Азиды 1-55
— карбоновых кислот 1-56
Азиновые красители 1-57
Азины 1-57
Азиридин 5-1036
Азоамин коричневый О — см. Аминоазобензол
Азоамины 1-58
9-Азо-10-арсиноантрацен 5-384
Азобензол 1-59
2,2-Азо-бис-изобутиронитрил 1-59
Азоимид — см. Азотистоводородная кислота
Азоимиды — см. Азиды карбоновых кислот
Азокрасители 1, 60, 1140; 3-310; 5-779
Азоксисбензол 1-62
Азоксисоединения 1-63
Азометиновые красители 1-63
Азометиновые основания — см. Шиффовы основания
Азосоединения 1-64
Азосочетание 1-65, 64
Азот 1-66
— водородные соединения 1-68
— изотопный обмен 2-194
— окислы 1-70
— Илювая реактивы для открытия
А. о. 2-214
— определение 1-72, 1222; 5-993
— фториды 5-579
Азот активный 1-69
— газообразный, получение 1-637
— иодистый 1-69
— остаточный 1-70
— треххлористый 5-700
— фтористый 1-69
— хлористый 1-69
— четырехсернистый 4-801
Азот-илиды 2-212
Азотирование стали 2-97; 5-85
Азотистая кислота 1-73
— Илювая реактивы для открытия А.к. 2-214
— пропиловый эфир — см. Пропилнитрит
Азотистая сера 1-69; 4-801
Азотистоводородная кислота 1-73, 68
Азотистые иприты 1-74
Азотистые соединения, пиролиз 3-1077
Азотистый ангидрид 1-71
Азотистый обмен — см. Обмен веществ
Азотная кислота 1-74
Азотные удобрения 1-79; 5-332
Азотный ангидрид 1-72
Азотобактерин 5-333
Азотолы 1-80
Азотометр — см. Волюмометры
Азофенилен 5-382
Азулены 1-81
Азунтол 5-522
Азурит 3-67, 77, 1022
Аирное масло 5-1053
Аймалин 1-82
Акарициды 1-82
Акариод 1-83
Акваметрия 1-83
Акваполисоединения 1-85
Акваполимолибдаты 3-299
Аккумуляторы — см. Химические источники тока
Аконитаса 5-834
Аконитин 1-86
Аконитовые алкалоиды 1-85
Акридан 1-87
Акридин 1-87
Акридиновые красители 1-87
Акридон 1-87
Акрилальдегид 1-90
Акриламида 1-88, 167
Акрилан 4-121
Акрилаты 1-88
Акриловая кислота 1-89
— метиловый эфир 3-179
Акрилонитрил 1-89; 3-494; 4-354; 5-1043
Акринит 2-628

Акрифлавин 4-23; 5-266
Акрихин 1-90; 4-377
Акрицид 4-676
Акролеин 1-90
— диэтиловый ацеталь 1-339
Аксерофтол 4-666
Аксиальная связь 2-700
Активаторы — см. Промоторы
Активации энергия — см. Энергия активации
Активационный анализ 5-892, см. также Радиоактивационный анализ
Активированного комплекса метод — см. Переходного состояния метод
Активированный комплекс — см. Переходное состояние
Активности коэффициент 1-91
Активность 1-92; 4-517
— оптическая 1-93
— поверхностная 4-96; 5-244
Активные осадки 1-93
Активные центры 1-94; 5-625
Активный азот 1-69
Активный альдегид 5-141
Активный водород 1-95
Активный уголь 1-96, 37
Активный центр ферментов 5-419
Актин 1-97, 108; 3-245
Актиниды 1-97; 5-241
Актиний 1-106
Актинодафин 1-273
Актиноиды — см. Актиниды
Актиномицины 1-107; 2-405
Актинон 1-108
Актиноуран, радиоактивный ряд 4-474
Актомиозин 1-108, 97
Актор 2-265
Акулон 4-125
Акцептор 1-109, 516; 2-265, 709
Алаит 1-524
β-Аланил-α-гистидин 2-453
β-Аланил-метилгистидин 1-234
Аланин 1-109, 180
Аланинрацемаз 4-541
Алая кислота 1-109
Алентин 3-358
Ализарин 1-110; 2-759
— цианина Р 1-450
Ализариновое масло 1-110
Ализариновый красный С 1-110
Ализариновый яркий бордо Р 1-450
Алилен 1-350
Алитирование 2-97
Алифатические диазосоединения 1-1087
Алифатические соединения — см. Ациклические соединения
Алифатические соединения, конформации устойчивые 2-699
Алициклические соединения 1-111; 5-849
Алистераз 5-416, 1021
Алкадиены — см. Непредельные углеводороды
Алкалиметрия 1-113
Алкалоз 2-579
Алкалоиды 1-115
— аконитовые 1-85
— апорфиновые 1-273
— пирролизидиновые 4-33
— спорыньи 1-119, 117
— стероидные 4-1060
— тыквенного курае 1-121
— фурухинолиновые 5-618
Алканы — см. Предельные углеводороды
Алкены — см. Непредельные углеводороды
Алкенилы — см. Непредельные углеводороды
Алкил 1-123
Алкилалкоксисиланы 2-814
Алкиламиносиланы 2-816
Алкиларилсульфонаты 3-335
Алкилат 1-123
Алкилбензин 1-123
Алкилбензол 1-123
Алкилгалогенсиланы 2-814
Алкилгидроксисиланы 2-816
Алкилирование 1-124
— по Фриделю — Крафтсу 5-563
Алкилсантогенаты 5-456
Алкилнафталины 1-126
Алкилнитраты 3-489
Алкилнитриты 3-498
Алкилоламыды 3-337
Алкиловогалогениды 3-740
Алкилсвддонитролы — см. Псевдонитролы

Алкилсерные кислоты — см. Алкилсульфаты

Алкилсиланы 2—813
Алкилсульфаты 1—127; 3—335
Алкилсульфонаты 3—336
Алкилтиоцианаты 5—170
Алкилфенолы 1—128
Алкил-(арил)-фосфинистая кислота 5—527

Алкил-(арил)-фосфиновая кислота 5—527
Алкил-(арил)-фосфонистая кислота 5—527
Алкил-(арил)-фосфоновая кислота 5—527
Алкины — см. Непредельные углеводороды

Алкоголи — см. Спирты

Алкоголиз 1—129

β-Алкоксипропионитрилы 5—1043

Аллантаин 5—357

Алларава кислота 4—753

Аллетотропия — см. Таутомерия

Аллены 1—430

Аллерган 5—385

Аллил хлористый 1—132

Аллиларилат 1—88

Аллилбензол 1—132

Аллилен 1—132, 350

Аллилмеркаптометилпенициллин 1—133; 3—879

N-Аллилнорморфин, хлоргидрат — см. Наркотики

Аллиловый спирт 1—133

4-Аллилпирокатехинметилевоый эфир 4—747

Аллильная перегруппировка 3—915

Аллит 3—255

Аллитрин 3—1052

Аллоа 1—134, 821

Аллоксан 1—134, 181

D-Алловова кислота 1—823

Аллопалладий 3—845

Аллопен 5—709

Аллотеллуриновая кислота 5—56

Аллотропия 1—134

Аллофановая кислота, амид — см. Биурет

Алмаз 5—45, 304, 306— см. также Углерод

Алник-24 2—619

Алодан 5—730

Алоксид 2—735

Алтаит 4—760; 5—54

Алудрин 2—134

Алунд 2—539, 735

Алунит 1—148

Алхимия 5—662

Альбаргин 4—23

Альбит 1—162

Альбихтол 1—135

Альбомипин 1—135

Альбумины 1—136

Альбунид 4—1101

Альвар 4—135

Альгия 1—136

Альгиновые кислоты 1—136

Альдаровые кислоты — см. Сахарные кислоты

Альдегидамины 1—671

Альдегидаммиаки 1—136

Альдегидокислоты 1—137

Альдегидоксидаза 2—873

Альдегиды 1—139

Альдимины 1—140

Альдиты 3—323

Альдобиноновые кислоты 1—141

Альдобуриновые кислоты 1—141

Альдогексозы 1—821

Альдогексоновые кислоты 1—823

Альдозиды 3—323

Альдозы 5—300— см. также Моносахариды

Альдокортин 1—144

Альдолы 1—142

Альдоли 1—142

Альдоливая конденсация 1—143, 140

Альдоновые кислоты 1—143; 3—322

Альдопентоновые кислоты 3—897

Альдостерон 1—144, 997; 2—732, 946

Альдотетраоновые кислоты 5—127

Альдотриоза 1—974

Альдрин 1—145

Альтакс 1—146

Альтроза 1—146, 821

D-Альтрозан 1—146

D-Альтроновая кислота 1—823

Альфа-распад 1—146; 2—203; 4—457

Альфа-частица 1—146; 2—90

Алюминаты 1—147

Алюминиевая пудра 3—1023

Алюминиевые бронзы 3—71

Алюминиевые квасцы — см. Алюминий, сульфат и Квасцы

Алюминиевые сплавы 3—141

Алюминиевый порошок спеченный — см. САП

Алюминий 1—147, 157; 5—641

— бромид 1—149

— гидриды 1—149

— иодид 1—149

— карбид 2—425

— нитрат 1—153

— нитрид 3—492

— окись 1—153

— для хроматографии 1—155

— сплавы 1—155; 5—641

— субгалогениды 1—150

— сульфат 1—158

— сульфид 1—149; 4—1107

— фосфид 5—477

— фторид 1—159, 149

— хлорид 1—159, 149

Алюминий-арилы 1—151

Алюминийорганические соединения 1—151

Алюминий-триалкилы 1—151

Алюминон 1—160

Алюминотермия 1—160; 3—155

Алюморубидиновые квасцы 4—715

Алюмосиликатные огнеупоры 3—643

Алюмосиликаты 1—162

Алюмоцементные квасцы 5—783

Алюрат 1—372

Амадори перегруппировка 1—162

Амальгамы 1—163

Аманатин 5—734

Амблитонит 2—977; 3—137

Амбра 1—164

Амбреин 1—164

Амбреинолид 1—164

Амбреттоид 1—165, 1219; 5—142

Аменоптерин 2—404

Америцид — см. Актиниды

Аметрин 5—251

Амигдалин 1—165

Амидазин 5—160

Амидазы 1—165

Амидины 1—166

Амидные удобрения 1—80

Амидол — см. Проявляющие вещества

Амидопирин 3—1050

Амиды карбоновых кислот 1—166

Амизил 2—943

Амилазы 1—168; 2—764; 5—417

Амилан 4—125

Амиллацетат 1—168; 4—509; 5—335

γ-Амилбутиролактон 3—579

Амилены 1—168

α-н-Амилкоричный альдегид 1—169, 1220

Амилнитриты 1—170, 248

Амилновые спирты 1—170; 4—509

Амиллоза — см. Крахмал

Амиллолиз 1—954

Амиллопектин — см. Крахмал

Амилосахароза 5—239

η-Амилпенициллин 3—879

4-трет-Амилфенол 1—129, 366

Аминазин 1—171; 2—943

Аминарсон 1—171

Аминирование 1—172

α-Аминоадипиновая кислота 1—172

Аминоазобензол 1—173

Аминоакрихин 4—23, 377

Аминоальдегиды 1—173

Аминоанизоли 1—226

Аминоантрахиноновые красители 1—175

Аминоантрахиноны 1—176

Аминоантрацены 1—262

Аминоацетон 1—177

Аминоацетиллазы 1—177

Аминобензальдегид 1—177

Аминобензилпенициллин 3—879, 885

o-Аминобензойная кислота 1—263

o-Аминобензойная кислота 1—178

— n-этиловый эфир — см. Анестезин

Аминобензол 1—228

2-Аминобензолсульфамид 4—1073

2-n-Аминобензолсульфамидотиазол 3—588

n-Аминобензолсульфацетамид 4—1101

n-Аминобензолсульфокислота 4—1097

n-Аминобензолсульфонилмочевина 5—365

n-Аминобензолсульфонцианамид 4—1122

α-Аминовалериановая кислота 3—580

Аминогалогенантрахиноны 1—178

7-Аминогептановая кислота — см. ω-Аминогептановая кислота

1-Амино-1-дезоксальдитолы 1—952

4-Аминодифенил 1—179

α-Аминоизовалериановая кислота 1—519

α-Аминоизопропановая кислота 2—939

α-Амино-β-5-имидазолилпропионовая кислота 1—949

ω-Аминокапроновая кислота 1—179

α-Аминокапроновая кислота 3—581

4-Амино-4-карбокси-η-бутилпенициллин 3—879

Аминокарбоксиотуловы — см. Нейраминальные кислоты

Аминокетоны 1—173

Аминокислоты 1—179

— пирилиз 3—1077

Аминокислоты заменимые 2—80

— незаменимые 3—405

Аминокислоты 2—879

Аминомасляные кислоты 1—184

Аминомезитиллен 3—103

α-Амино-β-меркаптопропионовая кислота 5—877

α-Амино-β-метил-η-валериановая кислота — см. Изолейцин

α-Амино-γ-метилтиомасляная кислота 3—202

α-Амино-β-метил-β-этилпропионовая кислота — см. Изолейцин

3-Амино-4-метокситолуол 2—787

Аминомочевина 4—788

Аминонафталины — см. Нафталины

8-Амино-1-нафтольная кислота, лактам — см. Нафтотил

Аминонафтолсульфокислоты 1—184

Аминонафтолы 1—186

6-Аминоникотинамид 2—403

9-Аминоноановая кислота — см. ω-Аминопелларгоновая кислота

4-Амино-2-оксibenзойная кислота 3—865

5-Амино-2-оксibenзойная кислота — см. 5-Аминосалициловая кислота

α-Амино-β-оксипропионовая кислота 4—816

ω-Аминопелларгоновая кислота 1—186; 5—61

6-Аминопенициллановая кислота 3—878

α-Аминопептид-аминоацидгидролазы 3—901

Аминопиридины 1—187

Аминопласты 1—188

Аминопотисахариды 1—950

Аминопропанон — см. Аминоацетон

Аминоптерин 1—246; 2—404

Аминопурины 1—192, 30

η-Аминосалициловая кислота — см. ПАСК

5-Аминосалициловая кислота 1—193

Аминосара — см. Гликозамыны

Аминосидин 3—863

Аминоспирты 1—193

Амиотиомочевина 5—166

α-Аминотолуол 1—394

Аминотрансферазы — см. Трансаминазы

5-Амино-1,2,4-триметилбензол 4—398

2-Амино-1,3,5-тринитробензол 3—1029

2-Амино-4,6,7-триоксиптеридин 2—937

Аминотрифенилметановые красители 5—253

α-Аминоуксусная кислота 1—975

Аминоуксусный альдегид 1—193

11-Аминоундекановая кислота 1—194; 5—61

α-Амино-δ-уреидовалериановая кислота 5—888

Аминофенетолы 5—386

o-Аминофениларсоновая кислота 1—194

n-Аминофениларсоновая кислота 1—292

α-Амино-β-фенилпропионовая кислота 5—386

Аминофенолы 1—194

Аминофосфаты 2—1042

Аминофосфорные кислоты 5—517

Аминоциклотексан 5—844

ω-Аминозановая кислота 1—195; 5—61

- Аммоний 1—205
 — бихромат 5—759
 — галогениды 1—206
 — гидроокись — см. Аммиак
 — карбонаты 1—207
 — нитрат 1—207, 79
 — паравольфрамат 1—658
 — парамолибдат 3—299
 — персульфат 1—208
 — пертехнат 5—129
 — перхлорат 5—712, 713
 — пурпурат — см. Мурексид
 — роданид 1—208
 — соединения 1—209
 — сульфат 1—211, 79; 3—245
 — тетрароданоминохромат — см. Рей-неке соль
 — тетрароданомеркуриат 1—211
 — тиокарбамат 5—154
 — фосфаты 1—211
 — фосфомолибдат 1—212
 — хлорид 1—79
 — хлороцинкит 5—865
 Аммониты 1—206, 562, 563
 Аммонолиз 1—212
 Аммофос 3—245
 Аморфное состояние 1—212
 Амперометрическое титрование 1—214; 5—194, 934
 Ампициллин 3—879
 Амфедроксин 3—907
 Амфетамин 5—383
 Амфи (приставка) 1—215
 Амфотерицины 1—215
 Амфотерность 1—216
 Амфотерные соединения 3—336
 Ана (приставка) 1—216
 Анабазин 1—217, 116
 Анализ (в химии) — см. Бесстружковый метод анализа, Весовой анализ, Газовый анализ, Качественный анализ, Количественный анализ, Объемный анализ, Почвенный анализ, Радиоактивационный анализ, Рентгеноспектральный анализ, Термический анализ, Фазовый анализ, Физико-химический анализ и др.
 Анализ, обработка результатов графическая 3—635
 Аналитическая химия 1—217
 Аналитическое определение, ошибки 3—835
 Анальгин 1—220; 2—943
 Анатаз 3—1013, 1015; 5—177
 Ангеликовая кислота 1—221; 4—33
 Ангидриды (кислот) 1—221; 3—679
 — карбоновых кислот 1—221
 Ангидрид 2—371, 375, 381; 4—798
 Ангидроальдитолы 1—223
 Ангидрон 1—222; 5—713
 Ангидросахара 1—222
 Англезит 3—135; 4—759
 Андезит 5—643
 Анджели — Римини реакция 1—223
 Андрогенные гормоны 1—223, 997, 998
 Андрогены 1—225
 5 β -Андростанол-3 β -он-17 5—1015
 Δ^4 -Андростен-3,17-дион 1—223
 Δ^4 -Андростен-3 β -он-17-он 1—1038
 Δ^4 -Андростенон-17 β -он-3 — см. Тестостерон
 Андростерон 1—225, 223
 Авестезия 1—225
 Анетол 1—226
 Анид — см. Полиамидные волокна
 n-Анизидитдиогликолевая кислота 5—153
 Анизидины 1—226
 Анизол 1—227
 Анизотропия 1—227; 2—840; 5—40
 Анилидоуксусная кислота 1—227
 Анилиды 1—228
 Анилин 1—228, 197, 247
 Анилиновая точка углеводородов 1—230
 Анилиновый черныш 5—682
 Анилин-3-сульфокислота 3—170
 Анилы 5—898
 Анимикит 4—811
 Аниониты — см. Иониты
 Анионоактивные вещества 1—666; 3—335
 Анионотропия 1—231; 5—33
 Анион-радикалы 4—443
 Анионы — см. Ионы
 Анисовое масло 5—1053
 Анисовый альдегид 1—232, 1220; 3—619
 Анисовый спирт 1—232
 Анигиляция частиц и античастиц 5—1074
 Анодирование 1—233
 Анол 5—1023
 Анолит 5—940
 Аномеры 1—234
 Анон 5—843
 Анонаин 1—273
 Анортит 1—162
 Анса (приставка) 1—234
 Ансерин 1—234
 Ансолькокислоты 4—1001
 Антабус 5—127, 204
 Анти (приставка) 1—235
 D-Антиароза 1—958
 Антибиотик C—1488 3—863
 Антибиотики 1—235; 5—1036
 — противопухолые 2—405
 Антибиотики-макролиды 1—239, 236
 Антибиотики-полиены 1—241
 Антибиотики-полипептиды 1—242
 Антибиотики-трополаны 1—243
 Антивещество 5—1075
 Антивитамины 1—245
 Антивуализующие вещества — см. Противовуализующие вещества
 Антигены 1—246; 2—220, 221
 Антигризунные варьчатые вещества — см. Преподхранительные варьчатые вещества
 Антидетонаторы моторных топлив 1—247; 3—18; 4—332
 Антидопы 1—247
 Антикатализаторы 1—248
 Антилекрол 5—621
 Антиметаболизиты 1—248; 2—403, 948
 Антимонаты 4—1126
 Антимониды 4—1126; 5—783
 Антимонил 4—1125
 Антинейтрино 3—408
 Антиозонанты резины 4—381
 Антиокислители 1—248; 4—332
 — пищевых продуктов 1—250
 Антиокислитель древесно-смоляной 1—251
 Антиоксиданты резины 4—381, 1012
 Антипирены 1—251; 2—92
 Антипирин 1—252; 2—943
 Антиподы оптические 1—252, 93
 Антиполимеризатор древесно-смоляной 1—255
 Антирады 4—1015
 Антирезистент 4—878
 Антироид 3—119
 Антисенитики 1—255; 2—92; 5—610
 Антискоринги — см. Вулканизации замедлители
 Антистела 1—256, 246; 2—220, 221
 Антиромбозин 1—1115
 Антифебрин — см. Ацетанилид
 Антиферромагнетизм — см. Магнитные свойства
 Антифризы 1—257
 Антифрикционные сплавы 4—769
 Античастицы 1—258
 Анторфин 3—359
 Антоцианидины 1—259; 5—452
 Антоцианины 1—261; 3—1026
 Антоцианы 2—759
 Антрагаллол 1—261
 Антразин 1—262
 Антразо 1—262; 5—47
 Антрамины 1—262
 Антралиловая кислота 1—263
 Антрапурпурин 5—454
 Антрахас 1—264
 Антрахион 1—264; 5—683
 Антрахион- α -арсоновая кислота 3—767 — см. также Антрахас
 Антрахионовые красители 1—265
 Антрахионовые кубовые красители 1—266
 Антрахионсульфокислоты 1—268
 Антрахионы 2—759
 Антрацен 1—269, 290; 2—386
 — галогенопроизводные 1—270
 — сульфокислоты 1—270
 Антраценовое масло 1—271
 Антрацит 2—331; 5—325
 Антримиды 1—271
 Антроловая кислота 1—271
 Антролы 1—272
 Антроны 2—759
 Антропододекохисолевая кислота 2—49
 Апатит 1—272; 5—45, 489
 Апиоза 3—324
 Аппраза 1—31
 Апозимаза 2—107
 Апокамфарная кислота 1—458
 Апоморфин 3—325
 Апорфин 1—273
 Апорфиновые алкалоиды 1—273; 117
 Апофермент 5—419
 Апоферитин 5—422
 Апрессия 1—274; 2—945
 Апробарбитал 1—372
 Апротонные кислоты 1—109
 Апрофен 1—274
 Арабаны 1—274
 Арабаровая кислота 4—753
 Арабиноза 1—275
 Арабиноулоза 4—676
 Арабит 1—275; 3—254
 Арабитол — см. Арабит
 Арабикетоза 4—676
 Арабосиланы 3—891
 Арабовая кислота 3—897
 Арагонит 2—371
 Арализид А 4—744
 Арализид В 4—744
 Арамит 1—83
 Арахидоновая кислота 1—709; 3—406
 Арахидиновая кислота 1—709
 Арахисовое масло 1—276; 2—73, 75
 Арбитражный анализ 1—276
 Арборициды — см. Гербициды
 Арбузова реакция 1—276
 Арбутин 1—277
 Аргентит 4—811
 Аргентометрия 1—278
 Аргиназа 1—278
 Аргинин 1—279, 180, 183
 Аргининдекарбоксилата 5—416
 Аргининкиназа 5—482
 Аргининфосфат 2—1044
 Аргиродит 3—139
 Аргон 1—279; 2—266
 — получение 1—640
 Ареколин 1—280, 116; 4—377
 Арамзиты 2—581; 5—406
 Арил 1—281
 Арилалкоксисиланы 2—814
 Ариламиносиланы 2—816
 Арилгалогенсиланы 2—814
 Арилгидроксисиланы 2—816
 Арирование 1—281
 Арилсиланы 2—813
 Арилсульфатаза 4—1112
 Арилстеразы 5—1021
 Армин 1—282; 2—945
 Арнда сплав 1—282
 Арнда — Эйстера реакция 1—282, 780
 Ароматизация 1—284
 — нефтепродуктов 1—286
 Ароматические диазосоединения 1—1088
 Ароматические системы 1—287; 5—632
 Ароматические соединения, диазотаты 1—1089
 — нитрование 3—508
 Ароматические соединения конденсированные 2—689
 Ароматические углеводороды 1—290
 — октановые числа 3—719
 — химич. переработка 3—442
 — цетановое число 5—823
 Ароматичность — см. Ароматические системы
 Аррениуса уравнение — см. Кинетика химическая
 Арсаниловая кислота 1—292
 Арсеназо 1—292
 Арсенаты 1—293; 3—349, 352
 Арсениды металлов 1—294; 3—349
 Арсениты 1—293; 3—349, 352
 Арсенопалладинит 3—845
 Арсин — см. Мышьяковистый водород
 Арсины 1—294
 Арсиновые соединения 1—294
 Артан 5—847
 Артеренол 3—580
 Артериодон 2—449
 Асбест 1—295
 Асбесто-вермикулитовые материалы 5—67
 Асбесто-магнезитовые материалы 5—67
 Асбесто-цементные материалы 5—67
 Асболокнит 5—405
 Асбопластик слоистый 4—913
 Асидол 1—296
 Асидол-мылонафт 1—296 — см. также Мылонафт
 Асимметрическая молекула 1—296
 Асимметрический атом углерода 1—296
 Асимметрический синтез 1—297
 Аскарин 1—298
 Аскарит 1—299
 1-Аскорбиновая кислота 1—299, 246
 Асцинометрия 1—300
 Аспарагин 1—300
 Аспарагиназа 1—166
 Аспарагиновая кислота 1—301, 180
 Аспирин 1—301; 2—943
 Ассоциация ионов 1—301; 4—956

Астатин 1—302, 794
 Астация 5—762
 Астраханит 2—1027
 Астрофизика ядерная 5—994
 Астрохимия — см. Космохимия
 Асфальт 1—303
 Асфальтены 1—304, 439
 Асфальтиты 1—303
 Асфальтогенные кислоты 1—304
 Атактические полимеры 1—304
 Атебрин 1—90
 Атизин 1—85
 Атмосфера 1—305, 434, 845, 852
 — ионы 2—322
 — масс-спектральное исследование верхних слоев 3—65
 Атмофильные элементы — см. Геохимическая классификация элементов
 Атом 1—306
 — электроотрицательность 5—971
 Атомаль — см. Проявляющие вещества
 Атомная батарея 5—1074
 Атомная бомба 5—1074, 1086
 Атомная доля 2—707
 Атомная энергия 1—324 — см. также Ядерная энергия
 Атомное ядро 5—1091
 Атомно-молекулярное учение 5—663
 Атомные модели 3—259
 Атомные рефракции 4—673
 Атомные спектры 1—324, 309; 2—104
 Атомный вес 1—328
 Атомный номер — см. Порядковый номер
 Атомный объем 1—333
 Атомный эмиссионный спектральный анализ 4—987
 «Атомы в молекулах» метод 2—532
 Атомы горячие 1—1002
 — «новые» 5—1070
 — отдачи 1—333, 94, 1002
 Атофан 1—333
 Атразин 5—251
 Атромбон 5—390
 Атропин 1—333, 116, 248
 Атроповая кислота 5—291
 Атропоизомерия 1—334; 2—157
 Ауксаны 1—335
 Ауксохромы 5—763
 Аурантин 1—108
 Ауранция 3—526
 Аурасты 2—114
 Аурумексин 5—727
 Аурумидин 1—236 — см. также Хлор-тетрациклин
 Ауриды 2—112
 Аурин 5—254
 Ауристрикарбоновая кислота, аммониевая соль — см. Аллюмин
 Аурипигмент 3—348, 352
 Ауристы 2—114
 Ауросмирд 4—722
 Аустенит 2—19, 44
 Аутогезия 1—29
 Аутокатализаторные реакции 1—335
 Аутолиз 1—336
 Аутоокислация 1—337
 Афиллин 1—337, 116
 Аффинаж 4—79
 Аценафтен 1—338; 2—386
 Ацетазоламид — см. Диакарб
 Ацетали 1—338
 Ацетальдегид 1—339, 139
 Ацетальдозы 1—142
 Ацетальфосфатиды — см. Фосфатиды
 Ацетамид 1—340, 167
 3-Ацетамино-4-оксифенилларсиновая кислота 3—786
 Ацетанилид 1—340
 Ацетаткиназа 5—482
 Ацетатное волокно 1—341, 647
 Ацетаты 1—342, 351; 5—335
 Ацетил, гидроперекись 1—343
 — перекись 1—344
 Ацетил хлористый 1—343
 n-Ацетиланизол 1—344, 1220
 N-Ацетилантрахиловная кислота 1—264
 Ацетилацетон 1—344
 Ацетилгалактогенасахара — см. o-Ацетил-гликозилгалактыды
 o-Ацетилгликозилгалактыды 1—345
 Ацетилен 1—346
 — Иловая реактивы для открытия
 А. 2—214
 — циклополимеризация 4—665
 Ацетиленидикарбоновая кислота 1—350
 Ацетилениды 2—424
 Ацетиленикарбоновая кислота 4—358

Апетиленовые углеводороды — см. Непредельные углеводороды
 Апетилирование — см. Ацилирование
 Апетилкарбинол 3—692
 Апетилмочевина 5—357
 N-Апетилнейрамниновая кислота 4—853
 β-Апетилпиридин 3—473
 Апетилсеротонин-метилтрансфераза 3—198
 N-Апетилфеноказин 5—393
 Апетилхололин 2—944
 Апетилхололинхлорид 1—351
 Апетилхололинестераза 5—417, 735
 Апетилцеллюлоза 1—351; 5—798
 Апетогалогенозы — см. o-Апетилгликозилгалактыды
 Апетол 1—339; 3—692
 Апетон 1—353; 4—509
 Апетониламин 1—177
 Апетонитрил 1—355; 3—494; 4—511
 Апетоновое брожение 1—354
 Апетоновые тела 1—355
 γ-Апетопрониловый спирт 1—356
 Апетоуксусная кислота — см. Альдегидокислоты и кетокислоты
 Апетоуксусный эфир 1—356, 138; 5—32
 Апетофенон 1—358
 Апетидиметрия 1—113
 Апетидоз 2—579
 Апетидол 1—428
 Апетилические соединения 1—359
 Апетилазы 1—177
 Апетилирование 1—360, 780
 — по Фриделю — Крафту 5—564
 S-Апетилмеркаптаны 2—1042
 Апетилнитраты 3—490
 Апетилоны 1—361, 407
 Апетилтрансфелазы 5—235
 Апетилфосфаты 2—1042
 Апетилфосфиты 5—699
 Апетинитросоединения — см. Нитроновые кислоты
 Аэрогели 1—37; 5—67
 Аэрозоли 1—361; 2—607
 Аэрон 2—980

Б

Б-7 (инсектицид) 5—524
 Баббиты 3—734; 4—788
 — опробование 3—757
 Бадделеит 3—139; 5—870
 Базальт 5—643
 — плавленый 5—643
 Базилковое масло 5—1053
 Базудин 5—522
 Байера — Виллигера реакция 5—1059
 Бейерит 1—153
 Байрена 4—1094
 Байтекс 5—522
 Байцелин 3—879
 Бакелит — см. Смолы феноло-альдегидные
 Бактериальные удобрения 5—333
 Бактериовириды 5—721
 Бактериостатики 4—365
 Бактериохлорофилл 5—721, 762
 Бактерициды 1—365
 Бал 1—248
 Баллиститы 1—367; 4—265
 Баллоны под давлением, техника безопасности 5—135
 Вальзам Шостаковского 1—368, 369
 Вальзамы 1—368
 Бандровского основание 2—769
 Барбамил 1—370; 2—942
 Барбан 2—428
 Барбитал — см. Веронал
 Барбитураты 1—370; 2—942
 Барбитуровая кислота 1—371
 Барбье — Виланда расщепление 1—371
 Барий 1—373; 5—909
 — бромат 1—469
 — гидрид 1—374
 — гидроокись 1—376
 — карбид 1—374; 2—425
 — карбонат 1—376; 2—123
 — кремнефторид 2—802
 — нитрат 1—376
 — нитрид 1—374
 — окись 1—374
 — перекись 1—374
 — перхлорат 5—712, 713
 — платиноцианат 1—377
 — полисульфиды 1—374
 — сульфат 1—377
 — сульфид 1—374; 4—1104
 — титанат 5—190
 — фосфид 1—374
 — фосфиты 5—509

— хлорат 1—377; 5—715
 — хлорид 1—378
 Барноны 5—988
 Баритовая вода 1—376
 Барн 1—378
 Баротал 2—353
 Барта реакция 1—378
 Бартона правила 4—1057
 Барфода реактив 5—381
 Батарея (источник тока) 5—651
 — атомная 5—1074
 Батохромный эффект 1—379; 5—775
 Бацитрацины 1—380
 Бевено 5—834
 Бегеновая кислота 1—709
 Бездымный порох — см. Пороха
 Бейльштейна проба 1—783
 Бекмана перегруппировка 1—381
 Белла — см. Пигменты белые
 Белки 1—382
 — биосинтез 3—278
 — обмен в организме 3—621
 — структурные особенности и функции 3—276
 Белковый обмен — см. Обмен веществ
 Бемеград 2—944
 Бемит 1—148, 153
 Бенгальский розовый 5—1014
 Бенедикта реактив 5—381
 Бензальацетон 1—389
 Бензальдегид 1—389
 Бензальдиацетат 1—390
 Бензамид 1—390, 167
 Бензамон 1—390; 2—944
 Бензанилид 1—390, 409
 1,2-Бензантрацен 2—400
 2,3-Бензантрацен 3—393
 Бензантрон 1—391
 Бензантрон 1—391
 Бензаурин 5—254
 Бензгидрол 1—391
 Бензедрин 5—383
 Бензидин 1—392
 Бензидиновая перегруппировка 1—392, 887
 Бензил 1—393
 — бромистый 1—393
 — хлористый 1—393
 Бензилакрилат 1—88
 Бензиламин 5—697
 Бензиламин 1—394
 Бензилацетон 1—394
 Бензилбензидазол 2—946
 α-Бензилдиоксим 1—394
 Бензилдиенацетон 1—395
 Бензилдиолхлорид 1—395
 Бензилкарбинол — см. Фенилэтиловый спирт
 Бензиловый спирт 1—395
 Бензилциллилин 1—396; 3—879, 885
 — N,N'-дибензилэтилендиаминная соль — см. Бициллин
 6-Бензилтиоурин 2—404
 N-Бензил-β-хлорпропионовая кислота 5—697
 Бензилцеллюлоза 1—397
 Бензиальная перегруппировка 1—398
 Бензидазол 1—399
 Бензин-растворитель — см. Уайт-спирит
 Бензины 1—399
 — октановое число 3—18, 718, 720
 — сорпность 4—983
 — стабильность против окисления 3—436
 Бензоил, перекись 1—404
 — хлористый — см. Бензоилхлорид
 Бензоиламиноуксусная кислота — см. Гициуровая кислота
 Бензоилацетон 1—405
 Бензоилдиоксиал — см. Гициуровая кислота
 Бензоилглицин — см. Гициуровая кислота
 Бензоил-Аш-кислота 1—405
 Бензоилуксусные эфиры 1—406
 Бензоилхлорид 1—407
 Бензоин 1—407
 Бензойная конденсация 1—407
 α-Бензоиноксим 1—409
 Бензойная кислота 1—409
 — азид 1—56
 — ангидрид 1—410
 Бензокаин 1—225
 Бензол 1—410, 247, 287; 4—509
 — нитрование 3—504, 512
 — октановое число 3—719
 — энергия C—H-связи 3—669
 Бензол моторный, опробование 3—750
 Бензолдикарбоновые кислоты 5—568
 Бензоллин 1—413; 2—945
 Бензолцентакарбоновая кислота 1—413
 Бензолполикарбоновые кислоты 1—413

Бензолсульфиновая кислота 1—414
 Бензолсульфокислота 1—415
 Бензолсульфохлорид 1—415
 Бензонитрил 3—494
 Бензопиранин 1—57
 Бензоциридин 5—681
 β , γ -Бензоциридин 2—205
 Бензо- γ -пироны 5—780
 2,3-Бензоцириол 2—255
 Бензоцириурин 1—416
 Бензотиофен 1—416
 1,2,3-Бензотриазол 1—416
 Бензотрихлорид 1—417
 Бензофенон 1—417
 Бензофуран 1—417
 Бензохинон 1—418; 2—759; 5—678, 683
 Бензациразол 2—236
 Бензацирен 1—419, 291; 2—400
 Бензотриазол 1—419, 870
 1,2-Бензфенантрен 5—739
 3,4-Бензфенантрен 2—400
 Бензхлорпропамид 5—697
 Бензострол 3—721
 Берберин 1—420, 117
 Бергамотное масло 5—1053
 Берилл 1—421; 3—137
 Бериллиевые бронзы 3—71
 Бериллий 1—421; 3—137; 5—49
 — бромид 1—426
 — галогениды 1—425
 — гидрид 1—422
 — гидроокись 1—422, 426
 — иодид 1—426
 — карбид 2—425
 — карбонат основной 1—423
 — нитрат 1—423
 — окись 1—426
 — оксиацетат 1—423
 — сульфат 1—422
 — сульфид 4—1104
 — фосфат 1—422
 — фосфид 5—476
 — фторид 1—425
 — хлорид 1—425
 Бериллийорганические соединения 1—424
 Бериллон II 1—426
 Беркелий — см. Активиды
 Берлинская лазурь 2—40
 Бертинирование — см. Полукоксование и Термическая переработка топлива
 Бергло — Томсена принцип 1—426
 Бертолетова соль — см. Калий, хлорат
 Бертоллиды 1—1018; 3—167
 Берцелианит 4—779
 Вестружковский метод анализа 1—427
 Бетазин 1—427
 Бетаины 1—428; 438; 5—32
 Бета-лучи 1—428
 Бета-распад 1—429; 2—203; 4—458; 5—1070
 Бета-частицы 2—90, 91
 Бетон 1—429; 5—801
 — жаростойкий 2—15
 — цементный 4—944
 Бешана восстановление 1—431
 Бешана реакция 1—431
 Бештаунит 5—643
 Бигумаль 1—432
 Бидрин 5—522
 Бийохинол 4—290
 Биксин 2—455
 Бикфордов шнур — см. Огнепроводный шнур
 Биливердин 2—50
 Билигност 4—651
 Билиграфин 4—651
 Билинейрин 5—734
 Билирубин 1—432; 2—761; 3—1026
 Билиселектан 4—651
 Билитраст 4—651
 Вимолекулярные реакции 1—432
 Бинарные системы — см. Двойные системы
 Биндон 2—238
 Бинотал 3—879
 Биогеохимия 1—433, 437
 Биозиды 1—956
 Биозы — см. Дисахариды
 Биокатализаторы — см. Ферменты
 Биохиты 1—434
 Биоломинесценция 5—624
 Биоминин — см. Хлорететрациклин
 Биоптерин 4—408
 Биосфера 1—433, 845, 853
 Биотины 1—435
 Биохимия 1—435
 Биполярные ионы — см. Бицоллярные соединения
 Биполярные соединения 1—438

Бирадикал 4—444
 Бирлан 5—522
 X-Бисаболон 4—842
 Бис-ароксил 4—445
 2,3-Бис-(3,4-диоксibenзил)-бутан 3—581
 Бис-иминохислы 4—445
 Висульфаты 4—1100
 Висульфиты 4—826
 Витнол 4—377
 Витуминоласты 4—46
 Витумы 1—438; 3—432, 437
 — твердого топлива 1—441
 Виурет 1—443
 Виуретовая реакция 1—444
 Вифенохинон 1—1168
 Вихроматометризм — см. Хроматометрия
 Випикло-(0,1,4)-гептан 3—581
 Випиклооктан-[0,3,3] 3—888
 Випиллин 1—444
 Вишлера реакция 1—445
 Вишлера — Напиральского реакция 1—446
 Вишопит 2—1028; 5—685
 Влана реакция 1—447
 Вланфикс — см. Пигменты белые
 Властилиаза 2—972
 Ближний порядок 2—60; 4—276
 Блок-сополимеризация 1—448; 3—261
 Боденштейна метод 4—906
 Бозе частицы 2—520
 Бозе — Эйнштейна конденсация 2—526
 — статистика 2—524
 Бойля—Мариотта закон 1—449
 Бокс 4—488
 Воксит 1—447
 Болдин 1—273
 Болденна соли 1—255
 Болотный газ 1—449
 Больцмана закон распределения — см. Максвелла—Больцмана закон распределения
 Больцмана постоянная 1—449
 Бомбиол 4—326
 Боия — Шмидта реакция 1—450
 Бор 1—451
 — галогениды 1—452
 — гидриды — см. Бороводороды
 — карбид 2—426, 428
 — нитрид 1—452; 3—491
 — сульфид 1—452; 4—1107
 — фосфид 5—477
 Бора магнетон 2—519, 1017; 5—1086
 Боразол 1—452, 461
 Бораны — см. Бороводороды
 Бораты 1—454, 452, 454, 457
 — термические 1—459
 Бордосская жидкость 5—610
 Бориды 1—454, 452
 — как огнеупоры 3—648
 Бороирование 1—453
 Борна — Габера цикл 5—1009
 Борная кислота 1—456, 451
 — триэтиловый эфир 5—282
 Борнеол 1—457
 Борниловый спирт — см. Борнеол
 Борнилхлорид 1—457
 Борнит 3—77, 135
 Борнозтиловый эфир 1—458
 Борные удобрения 1—458
 Борный ангидрид 1—451
 Бороводороды 1—459
 Боровский радиус 2—511
 Бороорганические соединения 1—460
 Боросуперфосфат 1—459
 Борофторисоводородная кислота 1—452
 Бортриахлоридовая кислота 1—458
 Борше и Рида модификация 5—566
 Борше синтез 1—462
 Бразилин 2—760
 Браннерит 2—337; 5—345
 Брассикастерин 5—446
 Брауна реакция 1—462
 Браунит 3—14, 133
 Бредта правило 1—463
 Брестан 5—610
 Бридер 5—1075
 Бриллиантовый зеленый 1—464; 5—253
 Бриллиантцибалан 2—746
 Брожение 1—464
 — ацетоновое 1—354
 Бройля де соотношения 2—506
 Броксил 3—879
 Бром 1—467, 782, 794
 — монохлорид 5—687
 — окислы 1—468
 Бром пятифтористый 1—468
 — трехфтористый 1—468; 5—583
 Бромазид 1—69, 469
 Бромаргирит 4—811
 Броматометрия 1—470

Броматы 1—469
 Броматетифенон 1—471
 Бромбензилцианид 1—471
 Бромбензол 1—471
 Бромдизтилацетилмочевина 1—26
 Бромиды 1—472
 Бромистая сера 1—468
 Бромистоводородная кислота 1—472
 Бромистый водород 1—472
 Бромистый метил 1—472
 Бромистый метилен 1—473
 Бромистый тионил 1—468; 5—161
 Бромистый этил 1—473
 Бромметан — см. Бромистый метил
 Бромметилфенилкетон — см. Броматетифенон
 Бромная вода 1—468
 2-Бром-2-нитроиндандион-1,3 3—525
 Бромноватая кислота 1—469
 Бромноватистая кислота 1—469
 Бромное число 1—473
 Бромные соединения — см. Галогенные соединения
 Бромосоксин 1—1102
 Бромформ 1—473
 Бромфос 5—522
 Бромстирол 1—474
 o-Бромтолуол 1—393
 Бромурал 1—474
 Бромфенолы 1—475
 Бромциан — см. Галогеноцианы
 Бромэтан — см. Бромистый этил
 Бронза 5—641 — см. также Медь, сплавы
 Броуновское движение 1—475
 Броциллин 3—879
 Брошанит 3—74, 77
 Брукит 5—177
 Брусит 2—1024
 Бруцин 1—476
 Бразгит 3—845; 4—73
 Буво синтез 1—477
 Буво — Блана восстановление 1—477
 Бугера закон поглощения света — см. Поглощение света
 Буковое масло 2—73, 75
 Булажерит 3—135
 Бульбокапин 1—273
 Бумага 1—478
 — фотографическая 1—481; 5—531
 Бумаги реактивные 1—483
 Бумофенолит 1—873
 Бунзена — Роско закон — см. Фотохимия
 Бунта соли 3—122
 Бур 1—484, 451; 3—367
 Бурое масло 2—105
 Бутадиен-1,3 1—485
 — тиоокись 5—161
 Бутадиен-1,2 3—179
 Бутадиен-метилвинилпиридиновый каучук 1—486
 Бутадиен-нитрильный каучук 1—487
 Бутадиен-стирольный каучук 1—489; 5—643
 Бутадиин 1—1099
 Бутадион 1—491; 2—943
 Бутадиоллин 1—491
 Бутаид 3—358; 4—524
 Бутаналь 3—51
 1,4-Бутадилозонанат 2—207
 Бутандикарбоновая-1,4 кислота 1—34
 Бутандиолы — см. Бутилгликоли
 2,3-Бутадион 1—1099
 3-Бутадион 1—405
 Бутановая кислота 3—50
 Бутанолы 1—496
 Бутанон-2 3—202
 Бутаны 1—491; 4—285
 — энергия C—H-связи 3—669
 Бутвар 4—134
 2-Бутеналь 2—871
 Бутенин 1—567
 Бутены — см. Бутилены
 Бутилакрилат 1—88
 Бутилацетат 1—495; 4—509; 5—335
 Бутилен, окись 1—492
 1-Бутилен, тиоокись 5—161
 Бутилгликоли 1—492
 Бутилены 1—493; 5—1037
 Бутилизовалерианат 1—495
 n-Бутилизоцианат 2—207
 Бутилкаучук 1—494; 4—607
 Бутилнафталины 1—126
 Бутилловые спирты 1—496; 4—509
 Бутиловый спирт, эфиры 1—495
 Бутилоксианизол 1—251

Бутилпропионат 1—495
 Бутилсилан 2—814
 Бутилфенолы 1—129, 366; 5—398
 Бутилформат 1—497, 495
 Бутилцеллозоль 4—509; 5—787
n-трет-Бутилциклогексилатетат 1—497
 Бутиндиолы 1—497
 Бутин-2-овая кислота 5—126
 3-Бутин-1-ол 5—1033
 Бутиральдегид 3—51
 Бутиральдол 1—142
 γ-Бутиролактам 2—906
 Бутиролактон 1—498; 2—912
 Бутиронитрил 3—494
 Бултерова теория химич. строения 5—658, 664
 Буферные растворы 1—499
 Буфогенины 1—500
 Буфодезоксикислотная кислота 2—49
 Буфоталин 1—501
 Буфотоксин 1—501
 Бухерера реакция 1—501
 Бухерера—Берга реакция 5—906
 Бьеррума параметр 5—946

В

Вавилова закон 5—541
 Вагнера реакция 1—503; 4—1058
 Вагнера—Меервейна перегруппировка — см. Каменевые перегруппировки
 Вазелин 1—503; 4—71
 Вазопрессин 1—504, 996
 Вайтон 5—588
 Вайтон А 4—607
 Вакуумирование 1—504
 Вакуумнасосы 4—845
 Валентинит 4—1124
 Валентная структура 4—617
 Валентность 1—510, 317; 2—658, 708
 — гибридизация 1—323, 513, 1132; 4—620, 854, 1052 — см. также ст. Квантовая химия и Химическая связь
 Валентные связи 5—630
 Валентные соединения 3—145
 Валентные углы 1—516
 Валентных связей метод 2—527; 4—613
 Валериановые кислоты 1—517
n-Валериановый альдегид 1—519
 Валерилены 1—350
 δ-Валеролактам 2—906
 δ-Валеролактон 2—912
 Валидол 1—519
 Валин 1—519, 180; 4—1003
 Валлаха перегруппировка 1—520
 Валлаха реакция 1—521
 Вальдена правило 5—975
 Вальденовское обращение 1—522, 790
 Валидотон 5—522
 Ванадатометрия 1—523
 Ванадаты 1—523
 Ванадиевые кислоты 1—526
 Ванадий 1—524; 3—135; 4—503, 600; 5—49
 — галогениды 1—528
 — карбид 1—525; 2—425
 — нитрид 1—525
 — окислы 1—529, 525
 — силициды 4—868
 — сульфиды 1—526
 — фосфид 5—476
 Ванадил 1—526, 529
 Ванадинит 1—524; 3—135
 Ванадиты 1—526
 Ван-ден-Берга реакция 2—51
 Ван-дер-Ваальса уравнение 1—530
 Ван-дер-Ваальсовы силы 5—42, см. также ст. Межмолекулярное взаимодействие
 Ванилла 1—531
 Ванилин 1—531, 1220
 Ванилон 5—834
 Ванкомицин 1—532
 Ван-Слайка метод 1—532, 183
 Вант-Гоффа коэффициент 1—533
 Вант-Гоффа правило 1—533
 Вاپона 5—522
 Вариантность системы 5—101
 Варисторы 4—249
 Варфарин 2—123
 Вазит 3—470
 Вейля — Сальковского реакция 2—786
 Вентиляторы 4—845
 Вентиляция производственных помещений 5—134
 Вепсин 5—610
 Вератровый альдегид 1—533

Вератрол 1—534
 Вербаскоза 5—567
 Вермикулит 4—915
 — зернистый 5—67
 Вернадский 3—74
 Вернин 1—1012
 Веронал 1—534, 370, 372; 2—942
 Вероятность прилипания частиц 5—1081
 Версалид 3—343
 Версен 2—671
 Весовая бюретка 1—534
 Весовая доля 2—707
 Весовой анализ 1—534; 2—641
 Вестан 4—137
 Вестона нормальный элемент 1—537
 Весы лабораторные 1—538
 — электронные 1—546
 Ветиверилатетат 1—548
 Ветиверкетон 1—548
 Ветиверовое масло 1—547; 5—1053
 Ветиверовый спирт 1—548
 Ветхин 1—86
 Вещественный анализ 1—548, 220
 Взаимная система 3—256
 Взаимные солевые системы 1—549
 Взаимодействие обменное 3—627
 Взаимодействие частиц 5—987, 1081, 1082
 Взаимозаместимости закон 1—549
 Взвеси — см. Суспензии
 Взвешивание — см. Весы лабораторные
 Взоры 1—550
 Взрывоопасные вещества 1—555
 — техника безопасности 5—135
 Взрывчатые вещества 1—559
 — — — иницирующие 2—269
 — — — нитроглицериновые — см. Динамиты
 — — — предохранительные 4—288
 Вибрации производственные, борьба 5—132
 Виванит 5—490
 Викрон 4—229
 Вильгердота реакция 1—564
 Вильштеттера катализатор — см. Гидрогенизация и дегидрогенизация каталитические
 Вильямсона синтеза 1—565
 Вина эффект 1—567; 5—975
 Винал 4—144
 Виналон 4—144
 Виналацетат 1—567, 570
 Виналацетилен 1—567, 349
 Винилбензоат 1—570
 Винилбензол 4—1069
 Винил-изо-бутиловый эфир 1—570
 Винил-*n*-бутиловый эфир 1—570
 Винилиденхлорид 1—568
 Винилин — см. Бальзам Шостаковского
 Винилирование 1—568; 4—664
N-Винилкарбазол 1—569
 Винилметиловый эфир 1—570
 Виниловы эфиры 1—569
 Виниловый спирт 1—571
 Винилон 1—571
 Виногон 4—144
 5-Винил-α-пиколоин 3—162
N-Винилпролидон 1—571
 Винил-*n*-пропиловый эфир 1—570
 Винилстеарат 1—570
 Винилтриметиламмоний, гидроокись — см. Нейрин
 Винилтрихлорсилан 2—814
 Винилфениловый эфир 1—570
 Винилхлорид 1—573
 Винилциклопропан 5—852
 Винилэтиловый эфир 1—570
 Винилэтилкарбинолы 1—574
 Винипласт 4—148
 Винные кислоты 1—575; 3—699; 5—126
 Винный спирт — см. Этиловый спирт
 Вино 1—576
 Виноградная кислота — см. Винные кислоты
 Винол 4—144
 Винольон 4—149
 Виологены 2—251
 Виридиофенольная кислота 4—33
 Вирирование — см. Тонирование фотографическое
 Вирус табачной мозаики 3—606
 Вискоза 1—579
 Вискозиметрия 1—581
 Вискозная целлюлоза 5—795
 Вискозные волокна 1—585, 647
 Вискозные неволокнистые изделия 1—588
 Висмут 1—589
 — галогениды 1—591, 590
 — карбонат 1—590
 — нитраты 1—592
 — окислы 1—592, 590

— сплавы 1—593
 — сульфат 1—590
 — сульфид 4—1107
 — трисульфид 1—590
 Висмутиды 1—593
 Висмутин 1—590
 Висмутол II 3—123
 Висмуторганические соединения 1—593
 Виталлюм 2—15, 619
 Витамин А — см. Ретинол
 Витамин В₁ — см. Тиамин
 Витамин В₂ — см. Рибофлавин
 Витамин В₃ — см. Пантотеновая кислота
 Витамин В₆ — см. Пиридоксин
 Витамин В₁₂ 4—276 — см. также Цианкобаламин
 Витамин В₁₅ — см. Ороговая кислота
 Витамин В₁₆ — см. Пангамовая кислота
 Витамин ВС — см. Фолиевая кислота
 Витамин ВТ — см. Карнитин
 Витамин С — см. Аскорбиновая кислота
 Витамин D₂ — см. Эргокальциферол
 Витамин D₃ — см. Холекальциферол
 Витамин Н — см. Биотин
 Витамин Н₁ — см. *n*-Аминобензойная кислота
 Витамин F — см. Незаменимые жирные кислоты
 Витамин Р 1—594
 Витамин РР — см. Никотиновая кислота
 Витамин Р₁ — см. Эргокальциферол и холекальциферол
 Витамин Е — см. Токоферол
 Витамин К 1—598
 Вителлин 1—599
 Витрен 5—325
 Виттига реакция 1—599
 Витин 3—602
 Витинальное правило — см. Куна-Фрейденберга правило
 Витинальные соединения 1—601
 Влагомеры 4—307
 Влажность, измерение 4—307
 — относительная 3—811
 Внутреннее вращение — см. в ст. Изомерия
 Внутреннее трение 5—343 — см. также Вязкость
 Внутренний электролиз 1—601; 5—979
 Внутренняя энергия 1—602; 5—100
 Внутрикислотные соединения 1—603; 2—657
 Внутриядерный каскад 5—1084
 Вода 1—605; 2—60; 3—822
 — жесткость 2—51
 — опробование 3—750
 — теплофизич. свойства 5—69
 Вода конституционная 1—893
 — кристаллизационная 1—892
 — питьевая 1—612
 — природная 1—611
 — техническая 1—613
 — тритиевая 1—616
 — тяжелая 1—614
 — тяжелоокислородная 1—616
 Водоотталкивающие покрытия — см. Гидрофобные покрытия
 Водоподготовка 1—617
 Водород 1—619, 755
 — изотопный обмен 2—193
 — определение 5—316, 992
 — пара-орто-превращение 1—623
 — перекип 1—624
 — полисульфиды — см. Сульфаны
 — теория атома 1—311, 325, 619
 Водород активный 1—95
 — бромистый 1—472
 — висмутистый 1—590
 — и углерод, определение 5—316
 — иодистый 2—289
 — мышьяковистый 3—353, 817
 — роданистый 4—687
 — рубеновый 4—712
 — сернистый 4—830, 801
 — сурьмянистый 4—1134
 — тяжелый — см. Дейтерий
 — фтористый 5—585, 575
 — хлористый — см. Соляная кислота
 — цианистый — см. Силицидная кислота
 Водородная бомба 5—1074
 Водородная связь 1—626; 5—42
 Водородный показатель 1—628
 Водородный электрод 1—629
 Воды минеральные 1—630
 — сточные 1—630
 — фенольные 5—399
 Водяной газ — см. Газификация твердых топлив

Водяной пар перегретый, теплофизич. свойства 5—70
 Возбужденные состояния атома 1—309, 310, 318
 Воздух — см. Атмосфера, Воздух, раделение
 — анализ 1—633
 — разделение 1—635
 — теплофизич. свойства 5—70
 Воздушный газ — см. Газификация твердых топлив
 Возмущенных угловых корреляций метод 5—1069
 Возникающие реагенты 1—642
 Возраст геологический абсолютный 1—643
 Волемиотол 4—776
 Волемулоза 4—776
 Волновая функция 1—645; 2—509, 527
 Волновой пакет 2—510
 Волокна вискозные 1—585, 647
 — из полимеров, прочность 3—223
 Волокна натуральные — см. Волокна текстильные
 — полиакриловые 4—120
 — полиамидные 4—124; 5—61
 — поливинилспиртовые 4—144
 — поливинилхлоридные 4—148
 — полиэфирные 4—228
 — текстильные 1—645
 — — крашение 2—771
 — — «облагораживание» 5—1037
 — химические — см. Волокна текстильные, Волокна вискозные, Волокно ацетатное, Волокна полиамидные и др.
 — целлюлозные 5—794
 Волокнистые прессматериалы 5—405
 Волокнит 5—405
 Волокно ацетатное 1—341, 647
 — медно-аммиачное 3—75
 — полипропиленовое 4—202
 Вольмана соли 1—256
 Вольпрола 4—121
 Вольтаметр — см. Кулометр
 Вольтамперометрия 1—651
 Вольтов столб 5—980
 Вольфа — Кижнера реакция — см. Кижнера — Вольфа реакция
 Вольфрам 1—651; 3—135; 4—268, 600
 — галогениды 1—655
 — карбиды 2—425; 1—653; 4—268; 5—45
 — кислоты 1—655, 653
 — окислы 1—655, 653
 — силицид 4—868
 — сплавы 1—656
 — сульфиды 1—658, 653
 — фосфид 5—476
 Вольфраматы 1—658
 Вольфрам — железо (система) 1—656
 Вольфрамит 1—652; 3—135
 Вольфрам — медь (система) 1—657
 Вольфрам — медь — никель (система) 1—657
 Вольфрам — молибден (система) 1—657
 Вольфрамовая кислота 1—656
 Вольфрам — рений (система) 1—657
 Вольфрам — серебро (система) 1—657
 Волюмометры 1—659
 Воля — Циглера реакция 1—659
 Воск горный 5—324
 Воски 1—661
 Восстановление 1—663; 3—673
 — органических соединений 1—663
 Вращение плоскости поляризации — см. Поляриметрия
 Врбаит 5—10
 Вревского законы 1—664
 Вспомогательные вещества (в текстильной промышленности) 1—665
 Вспышки температура 1—666; 3—641
 Второй закон термодинамики 1—668, 17; 5—94, 97
 Вулканизация замедлители 1—671
 — ускорители 1—671, 673
 Вулканизация 1—673; 2—494
 — преждевременная — см. Скорчинг
 — радиационная 1—675
 Вулканические материалы 5—67
 Вулканены 4—216; 5—358
 Вулканоиды 4—216, 607; 5—358, 359
 Вулфенит 3—300
 Выпаривание 1—677
 Выравнивающие вещества 1—683
 Высокие давления 1—684
 Высоких давлений техника 1—691
 Высокомолекулярные соединения 1—696; 2—1032
 — гидратация 1—895
 — гидролиз 1—708
 — идентификация 2—128

— конформации 2—705, 1033
 — кристаллизация 2—839
 — модифицирование 3—260
 — молекулярный вес 3—292
 — окраска по реакции Либермана — Шторха 2—131, 132
 — растворы, застудивание 2—82
 — свойства 2—1033
 — тиксотропия 5—143
 Высокомолекулярные соединения неорганические 1—700
 — — элементорганические 1—703—697
 Высокоэластичность полимеров 5—923
 Высшие жирные кислоты 1—709
 Высшие жирные спирты 1—711
 Выход по веществу 5—943
 — по току 1—712; 5—943
 — по энергии 5—943
 — химический 3—789
 — ядерной реакции 5—1079
 Выщелачивание 5—920
 Вюртцит 4—784; 5—860, 867
 Вюрца реакция 1—712
 Вяжущие материалы 1—713
 — — гипсовые 1—714
 Вязкие массы, опробование 3—751
 Вязкого течения энергия активации 1—716
 Вязкость 1—716
 — измерение 1—581
 — жидких систем 2—57
 — жидкостей, измерение 4—312
 — нефтяных продуктов 1—722
 — полимеров 1—724
 — структурная 1—724, 721

Г

Габбро 5—643
 Габриеля реакция 1—727
 Гадoliniy — см. Лантаниды
 Газ газогенераторный 1—731
 — коксовый 1—728, 754
 — рудничный 4—720
 Газификация древесины — см. Газификация твердых топлив
 — жидких топлив 1—729
 — под давлением — см. Газификация твердых топлив
 — твердых топлив 1—731
 — топлив подземная 1—739
 Газоанализаторы 1—763
 Газовая постоянная 1—757
 Газоволюмометр 1—659
 Газовые растворы 1—757
 Газовый анализ 1—761, 2—641
 — кислород, определение 2—575
 Газовый разряд, масс-спектральное исследование 3—85
 Газогенераторы — см. Газификация твердых топлив
 Газодувки 4—845
 Газоиль — см. Дизельное топливо
 Газокристаллы 1—213
 Газонаполнение в электролизе 5—942
 Газопроницаемость полимеров — см. Диффузия
 Газы
 — влажность, измерение 4—310
 — вязкость 1—721
 — конверсия 2—675
 — ожигение — см. Охлаждение
 — опробование 3—750
 — осушка 1—741
 — очистка 1—743
 — плотность, измерение 4—323
 — разделение 1—753, 771
 — растворимость в жидкостях 4—505
 — расширение 4—524
 — сжатие 4—845; 1—694
 — сжижение — см. Охлаждение
 Газы нефтепереработки 1—766
 — нефтяные попутные 1—767
 — природные 1—769
 — — горючие (переработка) 1—770
 Галактаны 1—774, 835
 Галактаровая кислота 4—753
 Галактик 1—1216
 Галактоза 1—775, 821
 Галактоманны 2—384
 D-Галактоновая кислота 1—824
 D-Галактосептаноза 4—797
 Галактофлины 2—403
 Галактуронозная кислота — см. Гексуроновые кислоты
 Галалит 5—465 — см. также Пластики белковые
 Галенит 3—135; 4—759, 798
 Галит 3—367, 387; 5—685
 Галлаты 1—250
 Галлий 1—775; 3—139; 4—502, 503, 600
 — сульфиды 4—1107
 — фосфид 5—477
 Галлоапетифенон 3—693
 Галловая кислота 1—778; 5—396
 Галлодезоксиксоловая кислота 2—49
 Галлотинин 5—139
 Галлуазит 1—968
 Галогеназиды 1—69
 Галогенальдегиды 1—778
 Галогенангидриды карбоновых кислот 1—779
 Галогенарсины 1—780
 Галогенационы 1—781
 Галогениды, произведение растворимости 4—343
 Галогенирование органических соединений 1—781
 Галогенные соединения, пиролиз 3—1078
 Галогеноводороды 1—621
 Галогенозамещенные углеводороды 1—784
 Галогенокетоны 1—778
 Галогенокислоты 1—789
 Галогеноновые соединения 1—790
 β-галогенопропионовые кислоты 5—1043
 Галогеноспирты 1—793
 Галогеноцианы 1—793
 Галогенугольные кислоты 5—329
 Галогены 1—794
 — изотопный обмен 2—193
 — определение 1—782
 Галогенфиды 1—796
 Галоиды — см. Галогены
 Галотан 5—604
 Галоформная реакция 1—779
 Галохин 4—379
 Галохромия 1—796
 Гальванические защитные покрытия 2—96
 Гальванические элементы 5—980 — см. также Химические источники тока
 Гальванопластика 1—802
 Гальваностегия 1—799
 Гальванотехника 1—798; 5—970, 982
 Гальваниоксил 4—442
 Гаммелоза 3—324
 Гамма-лучи 1—803; 2—90, 335; 4—462
 Гаммета уравнение 1—804
 Ганглиозиды 5—821
 Ганглиостат 1—823
 Гантча синтез 1—805
 Гапены 2—221
 Гармин 1—806, 117
 Гарниерит 3—133
 Гарнуса эфир 2—396
 Гаттермана реакция 1—806
 Гаттермана — Коха реакция 1—807
 Гаусманит 3—19, 133
 Гафний 1—808; 3—139; 4—503, 600; 5—874
 — гидроокись 1—810
 — карбид 2—425
 — окись 1—809
 — силицид 4—868
 — сульфат 1—810
 — тетрафторид 1—810
 — тетрагидрид 1—810
 — фосфаты 1—811
 — фосфид 5—476
 — хлорокись 1—810
 Гваякол 1—812
 Гвезичное масло 5—1053
 Гезаран 5—252
 Гей-Люссака законы 1—812
 Гексааминотрифосфонитрил 5—486
 Гексабензобензол 2—718
 Гексабромное число 3—27
 Гексагидроанилин 5—844
 Гексагидробензойная кислота 5—842
 Гексагидробензол 5—840
 Гексагидроизофталевая кислота 5—842
 Гексагидроксисурьмяная кислота 4—1126
 Гексагидрометилпиперидины 3—194
 Гексагидропиридин 3—1042
 Гексагидротетрафталевая кислота 5—843
 Гексагидротолуол 3—200
 Гексагидрофталевая кислота 5—842
 Гексадекан 4—285; 5—822
 Гексадекановая кислота 3—852
 Гексадецен-(7)-олид — см. Амбреттоид
 Гексадицилрилат 1—88
 Гексадициловый спирт 5—823
 Гексадиен-1,5-ин-3 1—1104
 Гексадиен-2,4-дикарбоновая-1,6-кислота 3—339
 2,4-Гексадиеновая кислота 4—981

Гексакозановая кислота 5—821
 1-Гексакозанол 5—821
 Гексаметафосфат 5—519
 Гексаметилен 5—840
 Гексаметиленбензамид 1—813
 1,6-Гексаметилендиамин 1—813
 Гексаметилендиаминтиоуретанцеллюлоза 5—799
 Гексаметилендиизоцианат — см. Изоцианаты
 Гексаметилентетрамин 1—814; 5—465
 Гексаметоний — см. Гексоний
 Гексамид — см. Гексаметиленбензамид
 Гексамидин 1—815; 2—942
 Гексамин — см. Гексаметилентетрамин
 Гексан 1—815; 4—285, 509
 — октановое число 3—719
 1,6-Гександиизоцианат 2—207
 Гександикарбоновая кислота 4—340
 Гександиовая-1,8-кислота 4—340
 Гександиолы 1—816
 Гексанитродифениламин 1—817
 n-Гексановая кислота 2—417
 Гексанол-1 1—820
 Гексаоксбензол 1—817
 Гексаоксиклогексан 2—273
 Гексаровые кислоты 1—825
 Гексафенол — см. Гексаоксбензол
 Гексафторазометан 5—602
 Гексафторацетон 3—985
 Гексафторбензол 3—986
 Гексафторбутадиев-1,3 3—987
 Гексафторпропилен 3—988
 Гексафторфорсфорная кислота 5—498
 Гексахлоран 1—817
 Гексахлорбензол 1—818
 Гексахлорбутадиев 3—990
 Гексахлордвигниль 3—990
 Гексахлордиметилкарбонат 1—819
 Гексахлор-n-ксилол 4—375
 Гексахлорофен 4—377
 Гексахлортрифосфазен 5—485
 Гексахлорциклогексан — см. Гексахлоран
 Гексахлорциклопентадиен 3—990
 Гексахлорэтан 1—819; 4—375
 Гексен-1 5—1037
 — октановое число 3—719
 Гексенал 1—819; 2—942
 Гексил — см. Гексанитродифениламин
 Гексилакрилат 1—88
 Гексильные спирты 1—820
 Гексилрезорцин 1—820; 4—375
 4-Гексилфенол 1—366
 Гексит — см. Гексанитродифениламин
 Гекситы 1—822; 3—254
 Гексобарбитал 1—372
 Гексобарбитон-натрий 1—819
 Гексоген 1—820, 562, 563; 3—499
 Гексозаны 1—835
 Гексозиды 1—956
 Гексозомонофосфатный шунт — см. Пентозный цикл
 Гектозы 1—821; 3—320; 4—204, 797; 5—300
 Гексокиназа 1—823
 Гексоний 1—823
 Гексоновые кислоты 1—823
 Гексоновые основания 1—824
 Гексоран 1—819
 Гексуриновые кислоты 1—824; 5—365
 Гексэстрол 4—886
 Гектакс 5—799
 n-Гектан 4—285
 Гели 1—826
 Гелий 1—827, 756; 2—266
 Гелиотридан 4—33
 Гелиотридан 4—33
 Гелиотридановая кислота 4—34
 Гелиотропин 1—832, 1220
 Гелиохимия — см. Космохимия
 Гелля — Фольгарда — Зеллинского реакция 1—833, 789
 Гельвин 3—137
 Гельмгольца энергия 5—97
 Гематин 1—837
 Гематит 2—18, 41; 3—133
 Гематоксилин 2—760
 Гематопорфирин 4—276
 Гемимеллитовая кислота 1—413
 Гемин — см. Гемоглобин
 Геминальные соединения 1—834
 Гемипропионин 2—761
 Гемипропилозы 1—834, 1205
 Гемитронозитроалканы — см. Псевдонитролы
 Гемоглобины 1—835, 384; 2—761; 3—1025
 Гемопротеиды 3—153

Гемоспоридин 1—839; 4—23
 Гемоцианины 3—1025
 Гемы 1—836; 5—884
 Гендеканаль 5—341
 1-Гендеканол 5—342
 Генераторный газ — см. Газификация твердых топлив
 Генетические ряды 1—984
 Генин — см. Гликозиды
 Генистеин 5—1024
 Генри закон 1—839; 4—516
 Гены 5—653
 Геологический абсолютный возраст 1—643
 Геосферы 1—846
 Геохимическая классификация элементов 1—839
 Геохимическая корреляция 2—718
 Геохимическая миграция химических элементов 3—230
 Геохимические методы поисков полезных ископаемых 1—840, 434
 Геохимические процессы 1—842, 847
 Геохимический ландшафт 1—844
 Геохимия 1—844; 5—1072
 Гепарин 1—854; 3—339; 5—738
 Гепаринаты 1—854
 Гепариноиды 1—855
 Гептадекановая кислота 1—709; 3—23
 Гептаметилен 5—844
 Гептан 1—855; 4—285, 509
 Гептаналь 5—1006
 n-Гептандикарбоновая-1,7-кислота 1—49
 Гептанол-1 — см. Гептиловый спирт
 Гептахлор 5—730
 Гептен-1 5—1037
 Гептилбутиролатон 3—341
 Гептиловый альдегид 5—1006
 Гептиловый спирт 1—855
 n-Гептилпенициллин 3—879
 Гептирезорцин 4—375
 Гептинкарбоновая кислота 1—855
 Гептиты 3—255
 Гептозы 3—320
 Гептоксим 5—845
 альтуро-Гептулоза 4—776
 Гептуриновые кислоты 5—365
 Гераналь 5—886
 Гераниевая кислота 1—856
 Гераниевое масло 5—1053
 Гераниол 1—856, 1220
 Гербициды 1—857; 3—331; 4—599; 5—393
 Геркулес 7175 3—331
 Геркулес 7531 3—331
 Германий 1—858; 3—139; 4—503
 — химич. соединения 1—859
 Германин 3—139
 Германофориды 1—860
 Гермелол 4—71
 Герсдорфит 3—133
 Гесперидин 1—594; 5—452
 Гесса закон 1—863; 5—105
 Гесит 5—54
 Гетероазеотропные смеси 1—864
 Гетероауксин 1—867
 Гетерогенное равновесие — см. Равновесие химическое
 Гетерогенные системы 1—867
 Гетеродиффузия 1—1175
 Гетерозиды 5—302 — см. также Гликозиды
 Гетеролитические реакции 1—868
 Гетерополимолибдаты 3—299
 Гетерополиосоединения 1—869; 2—657
 Гетеросахариды 5—301
 Гетеротрофные организмы 1—436
 Гетероцепные высокомолекулярные соединения — см. Высокомолекулярные соединения
 Гетероциклические соединения 1—870
 — нитрование 3—513
 Гетинакс 1—873; 4—912
 Гетит 2—41
 Гетразан 1—1163
 Гёша синтез 1—873
 Гиалобуриновая кислота 1—875
 Гиалуронидазы 1—874
 Гиалуроновые кислоты 1—875; 3—339
 Гиалуреллины 1—875
 Гиббса распределение 1—876
 Гиббса уравнение адсорбции 1—877
 Гиббса энергия 5—97
 Гиббса — Гельмгольца уравнение 1—878
 Гиббса — Дюгема уравнение 1—879; 4—514
 Гиббсит 1—148, 153
 Гибкость пептидных молекул 1—879, 697; 2—1033; 4—773
 Гибридизация валентностей 1—323, 515,

1132; 14—620, 854, 1052; 5—630 — см. также ст. Квантовая химия и Химическая связь
 Гигантевая кислота 3—879
 Гигриновая кислота 1—880
 Гигрометры 4—311
 Гидантоин 5—357
 Гидантоиновая кислота 5—357
 Гиднокарповая кислота 1—880
 Гидралические жидкости 1—881
 Гидразиды карбоновых кислот 1—881
 Гидразин 1—882
 — производные (органические) 1—883
 Гидразин сернокислый 1—883
 Гидразобензол 1—885
 Гидразоны 1—885
 Гидразосоединения 1—887
 Гидракриловая кислота 1—887
 Гидрагиллит 1—148, 153
 Гидрастин 1—887
 Гидратация 1—888; 4—513; 5—949
 — каталитическая 1—895
 Гидратированный альдегид 1—898
 Гидратцеллюлоза 1—898, 586
 Гидриды 1—899
 Гидриндан 1—902
 Гидринден 2—241
 Гидроборацит 1—451
 Гидрогалит 3—387
 Гидрогенизация деструктивная 1—903
 — жиров 1—904
 — каталитическая 1—907
 Гидрогенолиз 1—909
 Гидрогетит 2—41
 Гидродимеризация 1—911
 Гидроизомеризация 4—884
 Гидрокарповая кислота 5—621
 Гидрокодон 2—625
 Гидрокориный альдегид 1—912
 Гидрокориный спирт 1—912; 5—391
 Гидрокоринон 2—730, 732, 947
 Гидроксамовые кислоты 1—912, 915
 Гидроксиды, производство растворимости 4—343
 Гидроксилан 1—913
 — производные 1—915
 Гидроксиланом солинокислый 1—914
 Гидроксипитронолаль 1—916, 1220
 Гидроксоалюминаты 1—147
 Гидроксоний 1—916
 Гидролазы 1—917; 3—560
 Гидролиз 1—918
 — древесины — см. Гидролиз растительных материалов
 — органических соединений 1—921
 — растительных материалов 1—924
 — целлюлозы 5—790
 Гидролизный лигнин — см. Лигнин и Гидролиз растительных материалов
 Гидрометаллургия 1—930
 Гидромуковит 4—915
 Гидроний — см. Гидроксоний
 Гидроокиси 1—933
 Гидроочистка 1—935
 Гидроперекиси органические 1—343
 Гидропероксид 3—935
 Гидропероксиомплексы 3—936
 Гидрослоды 4—915
 Гидросфера 1—935, 845, 851
 Гидрофильность 1—936
 Гидрофильные коллоиды — см. Лиофильность и лиофобность
 коллоидов, Гидрофильность и гидрофобность
 Гидрофлуметиазид 4—1096
 Гидрофобность 1—936
 Гидрофобные коллоиды — см. Лиофильность и лиофобность коллоидов, Гидрофильность и гидрофобность
 Гидрофобные покрытия 1—938
 Гидроформилирование 5—320, см. также Оксосинтез
 Гидроформинг 1—939
 Гидрохинон 1—939
 Гидрохинон 1—941; 4—395; 5—678
 Гидрохинон-β-D-гликозид 1—277
 Гидрохлортиазид 4—1096
 Гидроцеллюлоза — см. Целлюлоза
 Гиматомелановые кислоты 1—1015
 α-Гидроэсоксишоловые кислоты 2—49
 Гиоциамин 1—см. Атропин
 Гиосцин 4—900
 Гиперинин 2—759
 Гиперконъюгация 1—941; 4—980
 Гипероны 1—942; 5—988, 989
 Гиперсенсibilизация 1—943
 Гиперсорбция 1—943, 771
 Гиплур 4—325
 Гиоцианаты 1—526
 Гиоксантин 1—945; 4—410

Гипоксантиндезоксирибозид 3—603
 Гипоксантозин 2—271
 Гипоксантозинфосфорные кислоты 2—271
 Гипосульфит — см. Натрий, тиосульфат
 Гипотиазид 5—728
 Гипофорин 1—428
 Гипофосфаты 5—513
 Гипофосфиты 5—514, 527
 Гипофосфористан кислота 5—527
 Гипохлориты 5—716, 695
 Гиппурован кислота 1—945
 Гипс 4—798; 5—45
 Гипсовые выжущие материалы 1—714
 Гипсогенин 4—744
 Гипсозид 4—744
 Гипсохромный эффект 1—946; 5—775
 Гиромагнитное отношение 1—947
 Гирсутин 1—260
 Гистамин 1—947; 2—946
 Гистерезис капиллярно-конденсационный 2—410, 411
 — магнитный 2—1020
 — механический (в полимерах) 1—947
 — сорбционный 1—948, 41
 Гистидин 1—949, 180, 183
 Гистоны 1—949
 Гистохимин 1—950, 437
 Гитогенин 4—744
 Гитоксигенин 1—959
 Гитонин 4—744
 Глазные заболевания, предотвращения 5—132
 Глазурные облицовочные плитки 5—380
 Глазурь 1—951; 2—538
 Глауберова соль 3—367; 4—798
 Глауколот 3—348
 Глауцин 1—273
 Глет 3—1023
 Глиадин 4—347
 Гликали 1—952
 Гликамины 1—952
 Гликаны — см. Полисахариды
 Гликарные кислоты — см. Сахарные кислоты
 Гликоалкалоиды 4—1060
 Гликоген 1—952, 950
 Гликогенолиз 1—965
 Гликозамин 1—954
 Гликозаны 1—955
 Гликозены 1—955
 Гликозидазы 1—955
 Гликозиды 1—956; 5—302
 — сердечные 1—958
 Гликозиламины 1—956
 Гликозы 3—320
 Гликокол — см. Глицин
 Гликолевая кислота 1—961
 Гликолевое титрование 1—961
 Гликолевый альдегид 1—961
 Гликоли 1—962
 Гликолиз 1—964
 N-Гликолилинеираминован кислота 4—853
 Гликолипиды — см. Липиды
 Гликольальдегидтрансфераза — см. Транс-кеталаза
 Гликоновые кислоты 1—143
 Гликопротеиды — см. Мукопротеины
 Гликосульфатаза 4—1112
 Гликуроновые кислоты 5—365
 Глинные растворы 1—966
 Глинозем — см. Алюминий, окис
 Глины 1—968
 — отбеливающие — см. Земли отбели-
 вающие
 Глиодин 5—610
 Глиоксалева кислота 1—969, 137
 Глиоксалин 2—215
 Глиоксаль 1—970
 Глиоксирован кислота 1—137
 Глицеральдегидфосфатдегидрогеназа 5—263
 Глицериды 1—970
 Глицерин 1—972, 466
 — диалоргидрин 1—1178
 — теплофизич. свойства 5—69
 — триацетат 5—254
 Глицеринован кислота 1—973
 Глицериновый альдегид 1—974
 Глицеринтрибутират 4—47
 Глицеринтринитрат 3—555 — см. также Нитроглицерин
 Глицероген 2—227
 Глицероза 1—974
 Глицерофосфатиды 5—473
 Глициды — см. Углеводы
 Глицин (гликокол) 1—975, 180
 Глицин (оксифенилглицин) — см. нвляющие вещества
 Глобин — см. Гемоглобины

Глобулины 1—975
 Глобулин 4—1094; 5—1025
 Глутамин 1—976
 Глутаминаза 1—166
 Глутаминовая кислота 1—977, 180, 183
 Глутарован кислота 1—977
 Глутаронитрил 3—494
 Глутатионредуктаза 5—454
 Глюкагон 1—978, 996
 α-Глюканфосфорилаза 5—504
 Глюкаронан кислота 4—753
 Глюкоза 1—978, 821, 822, 926
 α-Глюкозидазы 2—226
 Глюкозиды 1—979
 D-Глюкозил-D-глюкозиды — см. Трега-
 лозы
 Глюкозодегидрогеназа 5—416
 Глюкозооксидаза 3—590
 Глюкозо-6-фосфатаза 5—472
 Глюкоманы 2—385
 D-Глюконован кислота 1—823
 4-D-β-D-Глюкопиранозил-D-глюкоза 5—787
 Глюкуронован кислота — см. Гексуро-
 новые кислоты
 Глютион 1—979
 Глютелины 1—980
 Глютеины 1—980
 Глюциды — см. Углеводы
 D-Глюцитол 4—982
 Гмелина реакция 2—51
 Гниение 1—980
 Гноскопин 3—363
 Глоамин 4—1062
 Голарренин 4—1062
 Голарримин 4—1062
 Голозиды — см. Олигосахариды и Саха-
 риды
 Гольмий — см. Лантаниды
 Гомберга — Вахманна — Ген реак-
 ция 1—981
 Гомо-(приставка) 1—982
 Гомогенизация 5—82
 Гомогенное равновесие — см. равнове-
 сие химическое
 Гомогенные системы 1—982, 868
 Гомогентизинован кислота 1—982
 Гомолитические реакции 1—983
 Гомологические ряды 1—984
 Гомосахариды 5—301
 Гомоцистеин 3—202
 Гомоцистеиндисульфидгидраза 1—1070
 Гонадотропные гормоны 1—967
 Гопкалит 1—988
 Гордейн 4—347
 Горение 1—988
 Гормон лактогенный — см. Пролактин
 — лютеинизирующий 1—987
 — меланотропный 3—110
 — тиреотропный, 5—175
 — фолликулостимулирующий 1—987
 Гормональные препараты 2—946
 Гормоны 1—995; 2—405
 — андрогенные 1—223, 997, 998
 — гонадотропные 1—987
 — пептидные 1—996
 — стероидные 1—996
 — тиреоидные 5—174
 — питовидной железы — см. Гормоны
 тиреоидные
 — эстрогенные 5—1022
 Горные породы, опробование 3—755
 Горчичное масло 1—999; 2—73, 75
 Горчичные масла 1—999; 2—177; 5—
 171
 Горнчан камера 4—488
 Горнчан лаборатория 1—1000; 4—487
 Горнчие атомы 1—1002; 5—1071
 Горнчие частицы 1—1003
 Госларит 5—860
 Госсипоза 4—540
 Гофмана расщепление 5—1000
 Гофмана реакция 1—1003
 Гравиметрический анализ 5—192, 892—
 см. также Весовой анализ
 Гралекс 2—629
 Грамин 1—1004
 Грамицидины 1—1005, 235
 Грамм-атом 1—1006
 Грамм-молекула 1—1006, 23
 Грамм-моль — см. Грамм-молекула
 Грамм-эквивалент 1—1006; 5—914
 Граниты 5—643
 Гранозан 1—1007; 4—291
 Графит — см. Углерод
 Графит, бисульфат 5—310
 — окис — см. Графитован кислота
 Графитован кислота 5—310 — см. также
 Безазолполикарбоновые кислоты
 Графитовые огнеупоры 3—647

«Графт»-сополимеры — см. Сополимери-
 зация
 Грациллин 4—744
 Гребне — Ульмана синтезы 1—1007
 Гремучан кислота 1—1007
 Гремучан ртуть 1—1008, 562; 2—270;
 4—706
 Гремучее золото 2—114
 Грибной сахар 5—245
 Грилон 4—125
 Гриникит 2—342
 Гриньяра реакция 1—1008
 Грисса реактив 1—1010
 Гроттуса — Дрейнера закон — см. Фо-
 тохимия
 Грохождение 4—360
 Групповой реактив 1—1010
 Грма соль 5—519
 Гуанидин 1—1010, 672
 Гуанидинацетатметилтрансфераза 3—198
 Гуанидинметилглицин 2—785
 Гуанилован кислота 1—1011
 Гуанин 1—1012; 3—592; 4—410
 Гуаниндезаминназа 5—416
 Гуанозин 1—1012; 3—603
 Гуанозин-5'-дифосфат 3—611
 Гуанозин-5'-трифосфат 3—611
 Гуанозин-2'- и 3'-фосфат 3—611
 Гуанозин-5'-фосфат 3—611
 Гуаран 2—385
 Губчатые материалы — см. Поропласты
 Гудрон 1—1012, 440
 — кислый 1—1013
 Гузатин-A 5—522
 Гуламит 5—321
 O-Гулонован кислота 1—824
 Гульда — Джекобса реакция 1—1014
 Гуматин 3—863
 Гуминовые кислоты 1—1014
 Гумми — см. Камеди
 Гуммированные защитные покрытия
 2—101
 Гумулен 2—450
 Гумусовые кислоты 1—1015
 Гуттаперча 1—1015
 Гуттинсонит 5—10
 Губерит 3—135

Д

Давидит 5—345
 Давление, измерение 4—302
 Давление диссоциации 5—81
 — насыщенного пара 1—1017
 — нормальное 3—582
 — осмотическое 3—796
 — пара жидких систем 2—56
 — парциальное 2—864
 — расклинивающее 4—500
 Дагерротипин 1—1017
 Дакрон 4—228, 229
 Дальный порядок 2—840; 4—276
 Дальтона законы 1—1017
 Дальтониды 1—1018; 3—167
 Дальтоновская точка — см. Сингулярная
 точка
 Даммара 1—1019
 Данаит 3—348
 Данаит 3—137
 Даниэля — Якоби элемент — см. Хими-
 ческие источники тока
 Данхемит 5—54
 Дараприм 4—380; 5—705
 Даразана реакция 1—1019
 Даразана синтез ненасыщенных кетонв —
 см. Ковдакова реакция
 Даутерм 1—1020
 Даффа реакция 1—1021
 Двойная связь 1—1021; 5—632
 Двойной электрический слой 1—1022
 Двойные системы 1—1025; 2—967; 5—217,
 428
 Двойные соли 2—656
 Двуокись 3—679
 ДДВФ (инсектицид) 5—522
 ДДД 1—1032
 ДДТ 1—1032
 Деасфальтизация 1—1033
 Дебая — Фалькенгагена эффект 1—1034;
 5—975
 Дебенал 4—1092
 Дебиера — Миллера реакция 1—1034
 Дебард слав 1—1035
 Дегазация 1—1035
 — питательной воды 1—618
 Дегидразы 1—1036

Дегидратация каталитическая 1—895
 Дегидроабиетиновая кислота 2—587
 Дегидроандростерон — см. Дегидрозпи-
 андростерон
 Дегидробензол 1—1036
 Дегидрогеназы 1—1037
 Дегидрогенизация — см. Гидрогениза-
 ция и Дегидрогенизация каталитиче-
 ские
 Дегидрогенизация каталитическая 1—
 907
 — нефтепродуктов 1—1038
 Дегидроизинолевая кислота 5—1023
 11-Дегидрокортикостерон 2—732
 Дегидропргенолон 4—745
 Дегидроуксусная кислота 5—610
 Дегидроэпандростерон 1—1038, 223
 Δ⁴-Дегидрозострон 5—1024
 Деготь первичный 1—1039
 Дегранол 2—402
 Дезактиваторы металлы 4—332
 Дезактивация 1—1042
 Дезалкилирование 1—1043
 — нефтепродуктов 1—1044
 Дезамин 3—937
 Дезаминирование 1—1044
 — окислительное 3—622
 Дезинсекталь 1—1033
 Дезинфекционные средства 1—366
 Дезоксиальдозы 1—1047
 Дезоксальдоновые кислоты — см. Са-
 хариновые кислоты
 2-Дезокси-2-аминоальдозы 1—954
 3-Дезокси-3-аминоальдозы 1—954
 6-Дезоксигалактоза 5—607
 Дезоксикетозы 1—1047
 Дезоксикортикостерон 1—1046, 997,
 2—732, 946
 6-Дезоксиманноза 4—499
 Дезоксирибидоксин 2—403
 Дезоксирибоза 1—1046, 1047; 3—602
 Дезоксирибонуклеаза 1—1046; 3—590
 Дезоксирибонуклеиновая кислота 1—58,
 950; 3—277; 5—653 — см. также Ну-
 клеиновые кислоты
 Дезоксирибонуклеозиды 3—603
 Дезоксирибонуклеотридеиды 3—605
 Дезоксисахара 1—1047
 Дезоксишелевая кислота 1—1048; 2—49
 Дезоксиэфедрин 3—907
 Действующих масс закон 1—1049
 Дейтерий 1—1050
 Дейтеропорфирин 4—276
 Дейтрон 1—1054, 1051
 Декагидроафталин — см. Декалин
 Декалин 1—1054
 Декаметоний 2—945
 Декан 1—1055, 4—285
 Деканаль — см. Дециловый альдегид
 Декандикарбоновая кислота 4—772
 Декановая кислота 2—414
 Деканол-1 1—1078
 Декарбоксилазы 1—1055
 Декарбоксилирование 1—1056; 3—622
 Деклаузит 1—524; 3—135
 Декозы 3—320
 Дексаметазон 2—947
 Декстран 1—1057
 Декстрандекстриназа 5—239
 Декстрансахараза 5—239
 Декстрины 1—1058
 Делепина реакция 1—1059
 Дельта-связь 5—631
 Дельфинидин 1—259
 Дельфинин 1—86
 Деметон 2—277; 5—522
 Демиссин 4—1061
 Демьянова перегруппировка 1—1059,
 1045; 4—529
 Денатурированный спирт 1—1060
 Дениже реакция 1—1060
 Денсиметрия 1—1061
 Деапарафинизация 1—1062
 Деполимеризация 1—1063, 1068
 Деполяризация 1—1064
 Депрессаторы 4—334
 Депсиды 5—396
 Депсипептиды 3—905
 Дерматансульфат 5—738
 Дерматин 2—629
 Дернера — Госкинса распределение
 1—1064
 Десенсибилизаторы — см. Десенсибили-
 зация
 Десенсибилизация 1—1065
 Десиканты 1—1065
 Десмотропия — см. Таутомерия

Десмотропосантонин 4—741
 Десмотропы 5—33
 Десорбция 1—1066, 41, 948
 Деструкция полимеров 1—1066, 1063;
 4—1020
 Десульфгидразы 1—1070
 Детальное равновесия принцип 1—1071
 Детандеры 4—524
 Детергенты — см. Моющие средства
 Детерминанты (в иммунохимии) 2—220
 Детоначионная стойкость моторного топ-
 лива 1—1071
 Детоначия 1—1072, 993
 Детолирующий шнур 4—1010
 Дефект массы 1—1072
 Дефектоскопия люминесцентная 5—461
 Дефекты структуры 1—1073; 2—860; 5—44
 Дефлегмация 2—688
 Дефолианты 1—1075
 Деформация полимеров 1—1076
 Децен-1 5—1037
 Децилакрилат 1—88
 Дециловый альдегид 1—1078, 1220
 Дециловый спирт 1—1078
 Дезмультаторы 1—1078
 Дезмультрование 1—1079
 Джелва 4—136
 Джемсонит 3—135
 Джентан 5—358, 359
 Джоуля — Томсона эффект 4—528
 Джэппа — Клингемена реакция 1—1080
 Джета-потенциал 5—936
 Диабаз плавильный 5—643
 Диабизез 5—725
 Диаграмма растворимости — см. Раство-
 римость
 — состав — свойство 1—1025 — см.
 также Физико-химический анализ
 — состояния 1—1082, 1025, 5—428
 — — — тройная точка 5—284
 — — — эвтектич. точка 5—913
 — химическая — см. Физико-химиче-
 ский анализ
 Диаграмма химическая, метрика 3—203
 топология 5—216
 Диаграммы физико-химические 5—428
 Диазид 4—1092
 1,2-Диазин 3—1052
 1,4-Диазин 3—1044
 1,3- или м-Диазин 3—1063
 Диазинов 5—522
 Диазоаминолы 1—1083
 Диазоаминосоединения 1—1084
 0-Диазоацетил-L-серин 1—49
 1,2-Диазол 3—1045
 1,3-Диазол 2—215
 Диазоли 1—1085
 Диазолин 1—1085
 Диазометан 1—1086
 Диазон 5—150
 Диазониновая структура 1—1087
 Диазореакция — см. Паули реакция
 Диазосоединения 1—1087, 64
 Диазотаты ароматических соединений
 1—1089
 Диазотипия 1—1089
 Диазотипные фотографические материа-
 лы 5—535
 Диазотирование 1—1090
 Диазоуксусный эфир 1—1091
 Диакарб 1—1092
 Диал 1—372
 Диализ 1—1093
 Диализаторы 1—1093
 Диалкилдиксантениды 5—457
 Диалкилдифосфаты 5—456
 Диалкилкарбонаты 5—330
 Диалкилксантогенформаты 5—457
 Диалкилсульфаты 1—127
 Диалкилтионокарбамагты 5—457
 1,1-Диалкоксиланканы 1—338
 Диаллилфталат 1—1094
 Диальдегидцеллюлоза 5—792
 Диамагнетизм — см. Магнитные свойства
 диамагнтан 1—26
 Диаментин 2—735
 Диамид — см. Гидразан
 1,4-Диаминобутан 4—413
 α, δ-Диаминовалериановая кислота 3—778
 4,4-Диаминодифенил 1—392
 n,n'-Диаминодифенилдиметилметан
 1—1095
 n, n'-Диаминодифенилметан 1—1095
 α, ε-Диаминодипропановая кислота 2—965
 α, ε-Диаминно-δ-оксипропановая кислота
 3—699
 1,5-Диаминопентан 2—341
 Диаминосахара 1—954
 n, n'-Диаминостильбен-о,о'-дисульфони-
 лота 1—1095

4,4'-Диаминостильбен-2,2'-дисульфокис-
 лота 5—461
 Диаминотолуилы 5—208
 Диаминотолуолы 5—209
 1,2-Диаминотазы 5—1034
 Диаммофос 3—245
 Диамокс — см. Диакарб
 Диан — см. Дифенилопропан
 Дианизидин 1—1096
 1,1'-Диантрахинониламины — см. Ди-
 антримид
 Диантримид 1—1096
 Диарилметановые красители 1—1096
 3,3-Диарилфталиды 5—570
 Диаспор 1, 147, 153
 Диастереоизомеры 1—1097
 Диатомовые обожигные материалы 5—67
 Диафораза 1—1098
 Диафрагма в электролизе 5—940
 Диателит 1—1099
 Диацилтидифенилэтилен 2—137
 Диацилилен 1—1099
 Диацилметан 1—344
 Диацилмочевина 5—357
 N,O-Диацилтидйраминная кислота
 4—853
 Диацитоновый спирт 1—1100
 Дибазол 1—1100
 1,2,5,6-Дибензакридин 2—401
 Дибензаль 4—1069
 Дибензамин 2—945
 1,2,5,6-Дибензантрацен 2—400
 Дибензантрон 4—219
 Дибензил 1—1100
 Дибензилден 4—1069
 1,2,5,6-Дибензкарбазол 2—401
 Дибензоил — см. Бензил
 Дибензолхром 1—1101, 289
 Дибензооксазин 5—393
 Дибензопиразин 5—382
 Дибензо-γ-пирон 2—877
 Дибензопиррол 2—419, 386
 Дибензотиазин 5—407
 Дибензофуран 1—1101
 Дибензпиренхинон 4—219
 4,5,4',5'-Дибензтиоиндиг 5—154
 Дибромантрон 4—219
 Дибромбензол 1—1102
 Дибромметан — см. Бромистый метилен
 Дибромоксин 1—1102
 1,2-Дибромметан 1—1102, 4—47
 Дибутилдипиридат 1—1102, 4—47
 Дибутилдифталсульфоникислота, нат-
 риевая соль — см. Некаль БХ
 Дибутилловые эфиры 1—1103; 4—509
 Дибутилсебацат 1—1103; 4—47
 Дибутилсульфид 5—171
 Дибутилфталат 1—1104, 4—47
 Дибутонин 2—945
 2,6-Дивинилалциклогексанон 5—834
 Дивинил 1—485
 Дивинилацетилден 1—1104
 Дивинилбензол 1—1104
 Дивинилкетоны 1—1105
 Дивинилцинк 5—867
 Дивинин 3—1063
 m-Дигалловая кислота 5—20, 397
 Дигидроабиетиновая кислота 2—587
 Дигидроазирин 5—1036
 1,2-Дигидробензол 5—840
 Дигидро-α-дициклопентадиенон-(3)4—504
 Дигидрокаммон 1—1107, 1220; 2—16
 Дигидроизохинолины 1—446
 2,3-Дигидроиндол 2—259
 Дигидроинон 5—888
 Дигидрокарбонил 1—1107
 Дигидроновобиион 3—577
 Дигидрооксипиразол 3—1046
 Дигидроенициллин F3—879
 4,5-Дигидропиразол 3—1046
 Дигидропиразолон 3—1046
 Дигидропиразол 4—34
 Дигидропсевдоинон 5—888
 Дигидрострептомицин 1—1108
 Дигидрофенарсазинхлорид 1—27
 Дигидрофлавантон, Na-соль 5—450
 Дигидрофлатдегидрогеназа 5—454
 D-Диглиноза 1—959
 D-Дигиталоза 1—958
 Дигитогения 4—744
 Дигитоксигенин 1—959
 Дигитоксин 1—959
 D-Дигитоксоза 1—958
 Дигитонин 4—744
 Дигликоль — см. Дигизентгликоль
 Диглим — см. Дигизентгликоль
 Дигепсиды 5—396
 Ди-n-диметиламинобензофенон 3—251
 N,N'-Ди-(4-диметиламинофенил)-мочеви-
 на 1—839

Диеновое число 3—27
 Диеновые инсектициды — см. Хлорциклодиены
 Диеновые углеводороды — см. Непредельные углеводороды
 Диеновый синтез 1—1108
 Диенофилы 1—1108
 Диены 1—1108
 Дизельное топливо 1—1111
 — цетановое число 5—823
 Дизоамилловый эфир 1—1112
 Дизоамилсульфат 1—127
 Дизобутилсульфат 1—127
 4-Дизобутилфенол 1—129
 Дизодецилфталат 4—47
 Дизовонилфталат 4—47
 Дизооктилфталат 4—47
 Дизопропилдиденацетон 5—467
 Дизопропиловый эфир 1—1112; 2—173
 Дизопропилсульфат 1—127
 Дизопропилсульфид 5—171
 Дизопропилфторфосфат 1—1113; 2—945; 3—815, 817
 Диодтирозин 1—1113
 Диокан 1—1113, 2—944
 Дикаприладипнат 4—47
 Дикаприлсебацинат 4—47
 Дикаприлфталат 4—47
 Дикарбоксилцеллюлоза 5—793
 Дикарбоцианины 5—828
 2,5-Дикетопиперазины 1—1114
 Дикмана реакция 1—1114
 Диктанин 5—817
 Дикумарин 1—1115, 246
 Дикумарол 2—123
 Дилант 1—1168
 Дилатансия 5—143
 D, L-1,2-Дилаурилкозаминфосфатид 2—639
 Дильдрин 1—1116
 Дильса углеводород 5—446
 Дильса — Альдера реакция 3—1043 см. также Диеновый синтез
 Димедон 1—1116
 Димедрол 1—1117, 2—946
 Димекрон 5—525
 Димерин 2—942
 2,3-Димеркаптопропанол 1—1117
 3,4-Димеркаптогтолуол 1—1117
 1,4-Диметан-сульфонилсубутан 3—231
 1,2-Диметилакриловая кислота 1—221
 Диметиламин 1—1118
 n-Диметиламиноазофениларсоновая кислота 1—1118
 n-Диметиламинобензальдегид 1—1118
 n-Диметиламинобензилдидероданин 1—1119
 3-Диметиламинометиллиндол 1—1004
 Диметиланилин 1—1119; 2—879
 Диметилациетонилкарбинол 1—1100
 5,9-Диметил-3,4-бензакридин 2—401
 9,10-Диметил-1,2-бензантрацен 2—400
 Диметилбензол 2—882
 4,9-Диметил-5,6-бензгидрофентрен 2—401
 2,3-Диметилбутандиен-1,3 1—1119
 2,2-Диметилбутан 3—416, 4—285
 2,2-Диметилбутанон-3, α, α-триметил-ацетон 3—1035
 2,3-Диметилбутен-2 5—1037
 2,6-Диметил-2,5-гептадиен-4-он 5—467
 Диметилгидразин 1—1120
 Диметилгидроксиламин 1—915
 Диметилгидрохинон 1—1120
 Диметилглиоксаль 1—1099
 Диметилглиоксим 1—1120
 Диметилдихлорсилан 1—1121; 2—814
 Диметилдиэтоксисилан 2—815
 Диметиленамин 5—1036
 Диметилкарбат 3—811
 Диметилкетон 1—353
 3,7-Диметилксантин 5—63
 Диметилнитрамин 3—499
 Диметилнитрозамины 3—516
 N,N-Диметил-4-нитроанилин 3—518
 Диметилловый эфир 1—1121
 2,6-Диметил-2-оксиктаналь-8 1—916
 3,7-Диметил-2,6-октадиеналь 5—886
 3,7-Диметил-6-октеналь 5—887
 2,2-Диметилпропандиол 3—890
 Диметилпарафенилендиамин 4—396
 Диметилпирон 1—1122
 2,2-Диметилпропан 2—165; 3—418; 4—285
 2,2-Диметилпропанол-1 1—171
 Диметилсилан 2—814
 Диметилсульфат 1—1122, 127
 Диметилсульфид 5—171
 Диметилсульфоксид 4—511
 Диметилтерефталат 1—1123
 2,5-Диметилтиофен 5—167
 Диметилуксусная кислота 3—50

N-Диметил-n-фенилендиамин солянокислый 1—1123
 Диметилфенолы 1—128; 2—879; 5—398
 Диметилфлуорон 1—1123
 Диметилформамид 1—1124; 4—511; 5—466
 Диметилфталат 3—811; 4—47
 Диметилциклогексан 1—1125
 Диметилцинк 5—867
 2,4-Диметил-3-этил-пиррол-5-карбоновая кислота, азид 1—56
 Диметонат 2—277; 5—524
 3,3'-Диметоксбензидин 1—1096
 Диметоксивинолантрон 4—219
 2,3-Диметоксистрихин 1—476
 2,6-Диметоксифенилпенициллин 3—879
 Димефокс 2—277
 Димиристилкозаминфосфатид 2—639
 Димит 1—83
 Диморфизм — см. Изоморфизм
 Димрота реакция 1—1125
 Динамиты 1—1126
 Динаммоны 1—206
 Динасовые огнеупоры 3—642
 Динатрийарсенат 3—374
 Диндеван 5—390
 Динезин 1—1126; 2—943
 Диникотиновая кислота 3—1055
 4,6-Динитро-2-аминофенол 3—1030
 Динитроанилин 3—500
 2,7-Динитро-10-ацетилфеноксазин 5—393
 3,5-Динитробензойная кислота 3—502
 Динитропропан 3—535
 2,2-Динитро-1,3-пропандиол 3—546
 Динитрорезорин 1—1126
 Динитротолуолы 3—548
 2,4-Динитрофенилгидразин 1—1127
 Динитрофенолы 1—1127
 Динитрозан 3—535; 5—1031
 2,2-Динитроэтанол 3—546
 Динуклеотид-нуклеотидогидролаза 4—28
 Диод 4—250
 Диодон 2—449
 Диодраст 2—449
 Диоксан 1—1128, 4—509
 1,2-Диоксантрахинон — см. Ализарин
 1,4-Диоксантрахинон 5—679
 1,2-Диоксантрахиноналлизарин 3—691
 Диоксацетон 1—1129
 Диоксацетонтрансфераза 5—231
 2,5-Диоксацетонфенон 3—693
 3,4-Диоксисбензальдегид 4—385
 3,4-Диоксисбензойная кислота 4—384
 m-Диоксисбензол 4—624
 o-Диоксисбензол 3—1068
 n-Диоксисбензол 1—941
 Диоксисвинная кислота 1—1129
 1,3-Диоксис-4-m-гексилбензол — см. Гексилрепорин
 β,β'-Диоксизитиловый эфир — см. Дитиленгликоль
 2,2-Диоксис-1,3-индандион 3—473
 2,4-Диоксис-5-метилпиримидин 5—147
 1,8-Диоксинафталин-3,6-дисульфокислота 5—762
 5,8-Диоксинафтахинон-1,4 3—388
 Диоксиндол 3—705
 2,6-Диоксипиримидин 5—356
 2,6-Диоксипиримидин-4-карбоновая кислота 3—780
 2,6-Диоксипиридин 2—872
 3,5-Диокситолуол 3—781
 1,3-Диоксис-2,4,6-тринитробензол 4—1071
 Диоксифенилаланин 1—1130
 1-(3,4-Диоксифенил)-2-аминоэтанол 3—580
 2,5-Диоксифенилуксусная кислота 1—982
 2,4-Ди-(n-оксифенил)-3-этилгексан 3—721
 4,4'-Диоксифталфенон 5—397
 Диоксиянтарные кислоты — см. Винные кислоты
 Диоксоаллен 3—404
 Диоксоланы 1—338
 α, β-Диоксопропан 3—183
 Диоктилсебацинат 1—1130; 5—257
 Диоктилфталат 1—1130; 4—47
 Диолефины — см. Непредельные углеводороды
 Диолефины, получение 1—773
 Диолы — см. Гликоли
 Диозил 4—652
 Диорит 5—643
 Диогенин 4—744
 Диосцин 4—744
 L-1,2-Дипальмитилкозаминфосфатид 2—639
 D, L-1,2-Дипальмитилкозаминфосфатиды 2—639
 Дипаркол 1—1126
 Дипенициллин — см. Бициллин
 Дипептидгидролазы 3—901

Дипикколиновая кислота 3—1055
 Дипикриламины 1—817
 Дипин 2—403
 Дипиридилы 1—1130
 Дипольная поляризация 1—1183
 Дипольный момент 1—1131
 Дипразин 5—385
 Дипропилафталин 1—126
 Дипропилинтрозамин 3—516
 Дипропилсульфат 1—127
 Дипропилсульфид 5—471
 Ди-n-пропилцинк 5—867
 Дипрофен 1—1139
 Диптерекс 5—525
 Диптерин 5—268
 Дирен 5—610
 Диродан 4—686
 Дисазокрасители 1—1140
 Дисахариды 1—1141, 141
 Дисистон 2—277; 5—522
 Дислокации в кристаллах 1—1142, 1075
 Диспергирование 1—1145
 Дисперсанты 4—336
 Дисперсионная среда — см. Дисперсные системы
 Дисперсионные силы 3—97
 Дисперсионный анализ 1—1147
 Дисперсная фаза — см. Дисперсные системы
 Дисперсность 1—1149
 Дисперсные системы 1—1151, 361, 826
 — стабилизация 4—1011
 — структурообразование 4—1083
 — тексотропия 5—142
 — электрические свойства 5—927
 Диспрозий — см. Лантаниды
 Диспропорционирование 1—1154
 Диссоциация, степень 4—1049
 Диссоциация термическая 5—80
 — электролитическая 5—944
 Дистеарилкозаминфосфатиды 2—639
 Дистектика 1—1154, 1029
 Дистилляция 1—1154, 4—15
 — в токе водяного пара и инертных газов 1—1157
 — молекулярная 1—1159
 Дисульфрам 5—127
 Дитазанон 4—377
 Дитанон 5—610
 Дитизон 1—1162
 Дитилин 1—1162
 Дитио-бис-бензтиазол — см. Альтакс
 β, β'-Дитиоли-α-аминопропионовая кислота 5—878
 Дитиокарбаматы 1—672, 5—155
 Дитиокарбаминовая кислота 5—154
 — соли 1—1162, 672
 Дитиокарбоновые кислоты 5—155
 Дитионадфосфорная кислота 5—493
 Дитионистая кислота 4—800
 Дитионовая кислота 4—800
 Дитиооксамид 4—712
 Дитиосистокс 5—522
 Дитиофос — см. Фосфорорганические инсектициды
 Дитолидины 5—207
 Дитолилметан 5—69
 Дитразин 1—1163; 4—377
 Диураты 5—348
 Диуроновая кислота 5—346
 Диурил 5—727
 Диурон 3—331
 Дифенил 1—1163
 Дифениламин 1—1164, 247
 Дифенилацетилен 5—207
 5,5-Дифенилгидантоин-натрий — см. Дифенин
 1,1'-Дифенилгидразин солянокислый 1—1164
 N,N-Дифенилгидроксиламин 5—389
 Дифенилглиоксаль — см. Бензил
 Дифенилгуанидин 1—1164
 Дифенилдикетон — см. Бензил
 Дифенилен 5—837
 — окись — см. Дибензофуран
 Дифениленметан 5—460
 Дифениленовая перегруппировка — см. Бензидиновая перегруппировка
 Дифенилкарбазид 1—1165
 Дифенилкарбазон 1—1165
 Дифенилкарбинол 4—391
 Дифенилкетон 1—417
 Дифенилметан 1—1165
 4,4'-Дифенилметандиизоцианат 2—207
 Дифенилмочевина 1—1165
 Дифенилнитрозамин 3—516, 518

Дифениловый эфир 1—1165, 1220
 Дифенилоксид — см. Дифениловый эфир
 Дифенилолпропан 1—1166
 — поликарбонат 4—152
 Дифенилпикрильдиразил 1—1167
 N,N-Дифенил-N'-пикрильдиразин 1—1166
 Дифенилсульфид 5—171
 Дифенилтиокарбазон — см. Дитизон
 Дифенилтиомочевина 1—1167
 Дифенилхлорарсин 1—1167
 Дифенилхлоридарсин 1—1167
 Дифенилхлоропропан 5—852
 Дифенилцинка 5—867
 Дифенильная смесь 5—69
 Дифенилтилен симметричный — см. Стильбен
 Дифенин 1—1168, 2—942
 4,4'-Дифенохинон 1—1168; 5—683
 Дифолатан 5—610
 Дифосген 1—1168; 3—814
 Дифосфатидилглицерин 5—473
 Дифосфин 5—480; 5—512
 Дифосфонозиды 2—274
 Дифосфопиридиннуклеотиды 2—622, 909, см. также Пиридиннуклеотиды
 Дифосфорная кислота — см. Пирофосфорная кислота
 Дифракция нейтронов 3—409
 — рентгеновских лучей 1—1169; 2—506
 — электронов 2—506
 Дифторамин 5—579, 581
 Дифтордиазины 5—579, 582
 Дифтордихлорметан 5—308
 1,1-Дифторэтилен 5—584
 Дифурфурилендиэнацетон 4—942
 Дифференциальный спектрофотометрический метод 1—1172
 Диффузионные фотографические процессы 1—1172
 Диффузионный двойной слой — см. Двойной электрический слой
 Диффузионный потенциал 1—1173
 Диффузионный ток 1—1174
 Диффузия 1—1175; 3—55
 Дихлон 5—610
 Дихлорамин 5—700
 Дихлоран 5—610
 Дихлорантрахиноны 5—702
 Дихлорацетилантрон 4—219
 2,5-Дихлорбензохинон 5—683
 Дихлорглицерин глицерина 1—1178
 В, В'-Дихлордифениловый эфир 5—705
 Дихлордифенилсульфид 1—1178, 74
 Дихлоризобутилен 5—610
 N,N-Дихлор-п-карбоксибензолсульфамид 3—855
 N, N-Дихлорметиламин 5—700
 Дихлорметиловый эфир 1—1179
 2, 3-Дихлорнафтохинон 1—1179
 Дихлороксин 1—1179
 Дихлорофен 4—375
 Дихлорофос 5—522
 Дихлортиазид 5—728
 о, о'-Дихлортолуол 1—395
 Дихлоруксусная кислота 5—729
 Дихлорфенидин 3—331
 2,4-Дихлорфенокси-γ-масляная кислота 5—394
 2,4-Дихлорфеноксипропионовая кислота 5—394
 2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота 1—1180
 2,6-Дихлорфенолиндифенолят натрия 1—1180
 Дихлорфторамин 5—579
 Дихлорхромотроновая кислота 3—767
 Дихлоретан 1—1180, 4—509; 5—1030
 1,1-Дихлоретан — см. Этилендихлорид
 N, N-Дихлортиламин 5—700
 1,1'-Дихлортриэтилен 1—568
 В, В'-Дихлортриэтилсульфид 2—401
 Дицентриа 1—273
 Дициан 5—824
 1,2-Дицианбензол 5—571
 Дициандиамид 1—1181; 5—825
 Дициклогексил 1—1181
 Дициклопентадиедн 4—504
 Дициклопентил 1—1182
 Диэлектрики 1—1182
 Диэлектрическая постоянная — см. Диэлектрическая проницаемость
 Диэлектрическая проницаемость
 Диэлектрическая проницаемость 1—1187, 1182, 1186
 Диэлектрические свойства полимеров 1—1188
 Дитаноламин 5—1026
 Дитанол-N-нитроаминдинитрат 3—555

Диэтилбензол — см. Дивинилбензол
 Диэтиламин 1—1190
 B(N,N-Диэтил-амино)этаноламин 5—1026
 Диэтилантин 1—1190
 Диэтилацеталь 1—339
 5,5-Диэтилбарбитуровая кислота — см. Веронал
 — натриевая соль 3—75
 Ди-(2-этилгексил) адипинат 4—47
 Ди-(2-этилгексил) себапинат 4—47
 Ди-(2-этилгексил) фенилфосфат 4—47
 Ди-(2-этилгексил) фталат 4—47
 Диэтилдифторкарбаминат натрия 1—1190
 Диэтилдифторфосфат никеля 1—1190
 Диэтилдихлорсилан 2—814
 Диэтилдифтороксилан 2—815
 Диэтиленгликоль 1—1191; 4—509
 — моноэтиловый эфир 4—509
 Диэтиленгликольдикаприлат 4—47
 Диэтиленгликольдинитрат 1—1191
 Диэтилендиоксид — см. Диоксан
 Диэтилкадмий 1—1191
 Диэтилмалонат 1—1192
 Диэтилметалотуамид 3—811
 Диэтилнафталин 1—126
 Диэтилниротозамин 3—516
 Диэтиловый эфир 1—1192
 Диэтилпарафенилдиамин 4—396
 Диэтилпарафенилдиаминсульфат 1—1193
 Диэтилселен 1—247
 Диэтилстильбестрол 1—1193; 2—405, 946
 Диэтилсульфат 1—1194, 127
 Диэтилсульфид 5—171
 Диэтилтеллур 1—247
 Диэтилформаль 1—339
 Диэтилфталат 1—1194, 1220, 4—47
 Диэтилцинк 5—867
 Длина связи 3—102
 ДНК — см. Дезоксирибонуклеиновая кислота
 n-Додеканаль 2—933
 Додекановая кислота 2—932
 Додеканол-1 2—933
 Додецилакрилат 1—88
 Додецилоксианат 2—207
 Додецилмеркаптан 1—1195
 Додециловый альдегид 1—1220
 n-Додециловый спирт 2—933
 Додин 5—611
 Доза, мощность (в радиац. химии) 3—331
 — ионизирующего излучения 1—1195; 2—89
 — облучения 3—331
 — поглощенная 3—331
 Дозаторы 1—1196
 Дозиметрия 1—1200
 — химическая 1—1202
 Дойзидиновая кислота 5—1022
 ДОК — см. Дезоксикортикостерон
 Доламид 5—382
 Долап 4—122
 Доломит 2—137, 1009, 1022, 1023; 5—643
 Доломитовые огнеупоры 3—645
 Домиан 4—1094
 Донансин 1—1004
 Долиана равновесие — см. Мембранное равновесие
 Донорно-акцепторная связь — см. Координационная связь, Семиполярная связь
 Допамин 5—383
 Допап 1—1204; 2—402, 948
 Дорил 2—448
 Драггендорфа реактив 1—1204
 Древесина 1—1204
 — гидролиз — см. Гидролиз растительных материалов
 — защитная обработка 2—92
 — пиролиз 2—952
 — сухая перегонка 4—1186
 — энергетическая переработка 1—1206; 2—952
 Древесина пластифицированная — см. Древесные пластики
 Древесная крошка 5—405
 Древесно-пластические массы — см. Древесные пластики
 Древесные пластики 1—1207; 2—953; 4—914
 Древесные плиты 1—1208
 Древесный сахар 2—881
 Древесный спирт — см. Метиловый спирт
 Дренамид 3—689
 Дриол 3—689
 Дробилки 2—143
 Дробление — см. Измельчение
 Дробная кристаллизация 1—1209
 Дробное осаждение 1—1210

Дрожжи кормовые белково-витаминные 1—928
 Дроморан 2—943, 949
 Дроссель-эффект 4—528
 Дуалистическая система 1—1210; 5—342
 Дублино-экстрактное производство 2—952
 Дублине 1—1211
 — фотографическое 1—1212
 Дублинное расщепление 1—326
 Дублитов метод (в масс-спектрометрии) 3—61
 Дубящие вещества 1—1213
 Дульцин 5—831
 Дульцит 1—1216; 3—255
 Дурап 2—735
 Дуралюмин 1—157
 Дурул 1—1217
 Дурутан 5—869
 Дусти — см. Пестицидные препараты
 Душные вещества 1—1217
 ДУМ (закрепитель окрасок) 2—79
 ДУУ (закрепитель окрасок) 2—79
 Дьенкеловая кислота 5—878
 Дькина реакция 1—1221
 Дькина-Веста реакция 1—1222
 ДЭТА — см. Диэтилметалотуамид
 Дюлонга и Пти закон 1—1222
 Дюма метод 1—1222, 73
 Дюрэн 5—325

Е

Европий — см. Лантаниды
 Единичные измерения, международная система 3—84
 Еллаговая кислота 2—759
 Енанины 1—1223
 Енолаза 1—1224
 Енолфосфаты 2—1042
 Енолы 1—1225

Ж

Жаропрочность 2—13, 31, 427
 Жаропрочные сплавы 4—1007; 5—30
 — — никеля 3—468
 — — вольфрама 3—485
 Жаростойкость 2—31
 Жасминальдегид 1—169, 1220
 Жасмон 2—16
 Желатина 2—16, 17, 211
 Желатинирование — см. Застудивание (растворов высокомолекулярных соединений)
 Железистая кислота 2—39, 19
 Железистосинеродистая кислота 2—39
 Железистосинеродистый калий — см. Калий, гексацианоферрат
 Железная кислота 2—40, 18
 Железная лазурь 2—40
 Железные квасцы 2—38
 Железные купоросы 2—37; 4—1100
 Железо 2—40; 3—133; 5—49
 — галогениды 2—43
 — гексацианоферраты 2—45
 — гексацианоферраты 2—45
 — гексацианоферраты 2—45
 — гидриды 2—43
 — гидроксины 2—18
 — диметилдитионамиды 1—1163
 — карбиды 2—20, 44, 425
 — карбонил 2—44, 441
 — нитраты 2—17, 44
 — нитриды 2—43
 — окислы 2—18, 42
 — окис желтый 3—1013, 1018
 — пентакарбонил 2—44; 1—247
 — силицид 4—868
 — сплавы 2—19
 — сульфаты 2—37
 — сульфиды 2—38; 4—1105
 — титанаты 5—190
 — фосфаты 2—45
 — фосфиды 2—44; 5—476
 — хлориды 2—39
 α-Железо 2—19, 41, 44
 β-Железо 2—41
 γ-Железо 2—19, 41, 44, 613
 δ-Железо 2—41
 Железо — углерод (система) 2—19
 Железо-аммониевые квасцы 2—38
 Железоокисные пигменты 3—1026, 1013, 1017
 Железосинеродистая кислота 2—49
 Железосинеродистый калий — см. Калий, гексацианоферрат
 Желтый фермент Варбурга — см. Флавиновые кислоты

Желчные кислоты 2—49
 Желчные пигменты 2—50, 761, 3—1025
 Жесткость воды 2—51
 Живца 2—53, 952
 Жидкие кристаллы 2—53, 59
 Жидкие системы 2—55
 Жидкие удобрения 2—58
 Жидкости 2—59
 — влажность, измерение 4—310
 — вязкость, измерение 4—312
 — опробование 3—750
 — перекачивание 3—920
 — плотность, измерение 4—320
 «Жидкость Кадз» 2—347
 Жирные кислоты — см. Карбоновые кислоты и Высшие жирные кислоты
 Жировой обмен — см. Обмен веществ
 Жиры 2—62
 — гидрогенизация 1—904
 — обмен в организме 3—625
 — расщепление 4—532
 — животные 2—68, 62
 — растительные 2—71, 62
 — расщепленные — см. Жиры, расщепление

3

Зажигательные составы 2—77
 Зайцева правило 2—77
 Закалка 5—83
 Закись 3—679
 Закрепляющие вещества (в текстильной промышленности) 2—78
 Замазки кислотоупорные 2—580
 Заменимые аминокислоты 2—80; 3—405
 N_H -Замещения правило 4—1055
 S_H -Замещения правило 4—1056
 N_H -Замещения правило 4—1056
 Замша 2—629
 Зандейера реакция 2—80
 Заполнители пористые 2—81
 Зарин 2—82; 2—814, 815, 816; 5—526
 Застудивание (растворов высокомолекулярных соединений) 2—82
 Зауравновешенные элементы — см. Трансуровновешенные элементы
 Защита зданий противопожарная 5—136
 — индивидуальная (промышленная) 2—83
 — металлов 2—86
 — от излучений радиоактивных веществ и других излучений высоких энергий 2—89; 5—133
 — от молнии 5—136
 — противохимическая 5—133
 Защитная обработка древесины 2—92
 Защитная одежда противохимическая 2—93, 86
 Защитное действие (в радиац. химии) 2—94
 Защитные коллоиды 2—95, 608
 Защитные покрытия 2—96
 Зеаксантин — см. Каротиноиды
 Зеебека эффект 3—162
 Зеemann явление 2—103, 519; 1—323
 Зеин 2—104; 4—347
 Зеленое масло 2—105
 Зеленое удобрение 5—333
 Зеленый — см. Пигменты
 Зелинского катализатор 1—907
 Зелинского-Стадникова реакция 2—105
 Земли отбеливающие 2—106
 Земляной воск — см. Озокерит
 Зимазы 2—107
 Зимогены 2—108, 558
 Зимозан 2—108
 Зинина реакция 2—109
 Зиероль 1—366
 Воли 2—109, 3—252
 Золон 5—524
 Золотая соль 2—118
 Золото 2—112, 3—137
 — амальгамация 2—116
 — галогениды 2—110
 — магнитная восприимчивость 2—1021
 — окислы 2—113
 — роданид 2—114
 — селенат 2—115
 — соли 2—114
 — сплавы 2—111
 — сульфаты 2—114
 — сульфиды 2—114
 — тиокарбамид 2—115
 — цианиды 2—114
 Золотое число 2—96
 Золотоорганические соединения 2—117
 Золотосинеродистая кислота 2—114

Золотохлористоводородная кислота 2—118, 113
 Зоман 2—118; 3—815, 817, 5—526
 Зонгорин 2—118; 1—86
 Зонная плавка 2—119
 Зонная теория твердого тела 3—144, 160; 5—42
 Зоопиды 2—122
 Зрительный пурпур — см. Родопсин

И

Иванова реакция 2—125
 Идаровая кислота 4—753
 Идеальные растворы — см. Растворы
 Идентификация 2—127, 999
 — высокомолекулярных соединений 2—128
 Идит 3—255
 Идоза 2—133, 1—821
 D-Идоновая кислота 1—824
 Идуриновая кислота 1—825
 Иервин 2—134
 Иергенсена правило 4—83
 Изадрин 2—134, 945
 Изатин 2—134, 242
 Изатинициновая кислота 4—34
 Изафенин 2—137
 Изапен — см. Изафенин
 Известковая вода 2—381
 Известковое молоко 2—381
 Известняки 2—137, 371; 5—643
 Известь 2—137, 371
 — натровая 3—388
 — натровая — см. Известь натровая
 — хлорная 3—755; 1—1035
 Излучения радиоактивных веществ, защита 2—89
 — ядерные, источники 2—335
 Измельчение 2—138
 Измерения, ошибки 3—835
 Измерительные приборы 4—295
 Изо (приставка) 2—144
 Изоамилакрилат 1—88
 Изоамилацетат 1—168; 4—509
 Изоамиловый спирт 4—509 — см. также Амилловые спирты
 Изоамиловый эфир 1—1112
 Изоандростерон 5—1015
 Изоатизин 1—85
 Изабарный потенциал — см. Термодинамические потенциалы
 Изабары реакции уравнение 2—145, 1046
 Изабары ядерные, 5—1092 — см. также Изаотопы
 Изаборнил-2-метилциклогексанон 3—344
 Изобутан 1—491; 4—285
 — октановое число 3—719
 — энергия C—H-связи 3—669
 Изобутилкарилат 1—88
 Изобутилацетат — см. Бутиловый спирт, эфиры
 Изобутилен 2—145; 5—1037
 — тиоокись 5—161
 Ф-Изобутилен 3—988
 Изобутиловый спирт 1—497; 4—509
 Изобутиральдол 1—142
 Изовалериановая кислота 1—518
 Изоверин 2—145
 Изовиолантрон — см. Изодибензантрон
 Изодестроцимаровая кислота 2—146
 Изодибензантрон 2—146; 4—219
 Изодиморфизм — см. Изоморфизм
 Изодиморфные вещества 2—162
 Изодульцит 4—499
 Изондолы 2—147
 Изионная точка 2—147, 211
 Изионное разбавление 4—222
 Изоксамфан 4—504
 Изокоридин 1—273
 Изоксазол 2—148
 Изолейцин 2—148; 1—180; 4—1003
 Изоллизериновая кислота 2—963
 Изоллированные системы 2—149
 Изологические ряды 2—149; 1—984
 Изомасляная кислота 3—50
 Изоментон 3—117
 Изомеризация 2—149; 3—561
 Изомеризация 2—150
 Изомерия 2—152
 — комплексных соединений 2—662
 — обратная — см. Таутомерия
 — оптическая 1—334
 — поворотная 2—158, 157
 — пространственная — см. Стереизомерия
 — ядерная 2—158; 4—462
 Изометафосфаты 5—518
 Изомольных серий метод 2—159

Изоморфизм 2—161
 Изоморфные смеси 5—49
 Изомочевина — см. Мочевина
 Изониазид 2—948; 5—293
 Изоникотиновая кислота 3—1055
 Изонитрилы 2—162
 Изонитрозоацетон 2—164
 Изонитросоединения — см. Нитроновые кислоты
 Изоктан 2—164
 — октановое число 3—719
 Изосмические растворы — см. Изотонические растворы
 Изопентан 2—165; 4—285
 — октановое число 3—719
 Изополикислоты 2—166
 Изополимолибдаты 3—299
 Изополисоединения 2—166, 657
 Изополифосфаты 5—518
 Изопрен 2—166
 Изопреналин — см. Изадрин
 Изопреновый каучук 2—169
 Изопропилакрилат 1—88
 Изопропилацетат 4—509
 η -Изопропилбензальдегид 2—889
 Изопропилбензол 2—171; 1—290
 1-Изопропил-4-метилбицикло-(0,1,3)-гексен-2 5—295
 1-Изопропил-4-метилбицикло-(0,1,3)-гексен-3 5—295
 η -Изопропил- α -метилгидрокориный альдегид 5—836
 Изопропиловый спирт 2—172; 4—509
 Изопропиловый эфир 2—173; 1—1112; 4—509
 Изопропилтолуол 5—859
 Изопропилфенол 5—398
 Изопропанная точка — см. Изомонная точка
 Изопулегол 5—887
 Изопурпурин 5—454
 Изорифофлавин 2—403
 Изорозиндулины 1—57
 Изаофол 2—173
 Изаосильбестрен 4—872
 Изаосильбен — см. Стильбен
 Изаоструктурность 2—161
 Изаотактические полимеры 2—173
 Изаотермы реакции уравнение 2—177, 1046
 Изаотесил 4—229
 Изаотицианаты 2—177, 890; 1—999
 Изаотонические растворы 2—179
 Изаотонический коэффициент — см. Вант-Гоффа коэффициент
 Изаотопы 2—201; 5—1092
 Изаотопное разбавление метод 2—180, 184
 Изаотопные индикаторы 2—181
 Изаотопные источники ядерных излучений 2—335
 Изаотопные эффекты 2—186
 Изаотопный обмен 2—189, 185
 Изаотопный состав вещества, масс-спектральный анализ 3—61
 Изаотопов разделение 2—195, 188
 Изаотопов стабильных анализ 2—200
 Изаотопы 2—201
 — «новые», поиски 5—1073
 — обогащение 4—480
 Изотропия 2—840
 Изотуйон 5—296
 Изофлавоны 2—759
 Изофосфорноватая кислота 5—514
 Изофталева кислота 2—205; 1—413; 5—568
 Изохинолин 2—205; 1—116, 446
 Изохорный потенциал — см. Термодинамические потенциалы
 Изохоры реакции уравнение 2—206
 Изоцианаты 2—206, 179, 890; 5—390
 Изоцианиновые красители — см. Цианиновые красители
 Изоциануровая кислота — см. Циануровая кислота
 Изоциклические соединения 2—209; 1—111
 Изопириномаровая кислота 3—1055
 Изопитратдегидрогеназа — см. Циклотрикарбоновых кислот
 Изозвенол 2—210; 1—1220
 Изоелектрическая точка 2—211, 147
 Изупрел — см. Изадрин
 Иллы 2—212, 421
 Иловая реактив 2—214
 Илотин 5—1019
 Ильинского реактив 3—520
 Ильяковича уравнение 2—215

Имидазол 2-215
Имидазол-4,5'-4,5-пиримидин 4-410
Имидан 5-525
Имидгалогениды 2-216
Имидол 4-30
Имидофосфорные кислоты 5-485
Имидоэфиры — см. Иминоэфиры
Имиды кислот 2-217
Имизин 2-218
Иминазол — см. Имидазол
Иминоэфиры 2-218
Импиприн 2-218
Иммерсионный анализ 2-219
Иммунополисахариды 2-220
Иммунохимия 2-221
Имения соли 2-225
Инвар 2-27
Инверсия сахаров 2-226
Инвертазы 2-227, 226
Инвертный сахар — см. Инверсия сахаров
Ингибиторы 2-228, 458; 1-248; 4-332
— ферментов — см. Ферменты
Индазол 2-236
Индалон 3-811
Индамины 2-237, 5-682
Индан 2-241
Индадион-1,3 2-237
Индадилины 5-682
Индантрен 4-219
Индантреновые красители — см. Кубовые красители
Индантрон 2-239
Индекс вязкости 2-240
Инден 2-240
Инден-кумароновая смола 2-888
Индивид химический 2-241
Индиго 2-241, 243, 747, 760
Индигоидные красители 2-243
Индигокармин 2-243
Индий 2-244; 4-503
— гидроокись 2-245
— окислы 2-244
— сульфат 2-245
— сульфид 2-245; 4-1107
— фосфид 5-477
Индикан 2-246
Индикаторная реакция 2-567
Индикаторные электроды — см. Электроды сравнения
Индикаторы 2-247; 5-192
— изотопные 2-181
— универсальные 2-254, 251; 1-483
Индоксил 2-254
Индол 2-255, 136; 1-117, 1220
Индолениновые красители 2-259
Индоленины 2-259
β-3-Индол-α-аминопропионовая кислота 5-268
Индолмасляная кислота — см. Гетероауксин
Индолан 2-259
Индофенин 2-260
Индофениновая реакция 2-260
Индофенолы 2-260; 5-682
Индуктомный эффект 2-261
Индуктор 2-265
Индукции период 2-262
Индукционные силы 3-97
Индукционный эффект 2-262
Индукция химическая 2-265; 1-337
Инертные газы 2-266
Инкация 2-268
Инициаторы полимеризации — см. Полимеризация инициаторы
Иницирование полимеризации 4-162
Иницирование средства 4-1009
Иницирующие взрывчатые вещества 2-269
Инканиновая кислота 4-34
Инконель 2-15; 3-468
Иновин 2-271; 3-603
Иновинные кислоты 2-271
Иновинфосфорные кислоты 2-271
Иновит 2-273
Иновитгексафосфорная кислота 5-445
Иновитфосфаты 2-273, 639; 5-474
Инсектициды 2-275; 1-83
— диеновые 5-730
— фосфорорганические 5-521
Инструментальные методы анализа 2-277; 5-428
Инсулин 2-278
Интегральная доза — см. Доза ионизирующего излучения
Интергеррениновая кислота 4-34
Интермедины — см. Меланотропный гормон

Интерметаллические соединения 2-280,

856, 858, 859
Интерферометрия 2-280
Интраион 2-277; 5-522
Инулазы 2-282; 4-118
Инулибиоза 2-282
Инулиды 2-282
Инулин 2-282
Инулосахаразы 2-282
Инфракрасная спектроскопия 2-283
Иньонт 1-451
Иод 2-285; 1-782, 794
— настойка 4-289
— препараты 4-289
— пентокись 2-286
— хлориды 5-688
Иодазид 1-69
Иодадилуторгипин 2-287
Иодартит 4-811
Иодатометрия 2-287
Иодаты 2-286
Иодацетамид 2-288, 294
Иодбензол 2-288
Иодглобин — см. Динодтирозин
Иодгоргон — см. Динодтирозин
Иодида 2-285
Иодиол 4-289
Иодипин 4-652
Иодированное масло 4-652
Иодистоводородная кислота 2-289
Иодистый водород 2-289
Иодистый метил 2-289
Иодистый метилен 2-290
Иодистый этил 2-290
Иодная кислота 2-286
Иодноватая кислота 2-286
Иодноватистая кислота 2-286
Иодноватокислый калий 2-286
Иодное число 2-290, 65, 69, 73
Иодобензол 2-291
Иодоност — см. Сульфопиридазин
Иодозобензойные кислоты 2-290
Иодозобензол 2-291, 288
7-Иод-8-оксифинолин-5-сульфокислота 2-291
Иодолитол — см. Рентгеноконтрастные препараты
Иодометрия 2-292; 5-892
Иодониевые соединения 1-790
Иодолак 4-652
Иодопсин 4-694
Иодоформ 2-292
Иодоформная реакция 2-293
Иодоуксусная кислота 2-294
— амид — см. Иодацетамид
Иодфенол 2-294
Иодциан — см. Галогеноцианы
Ионизация потенциал 2-295
Ионизационная камера 4-450, 483
Ионизация 2-316
— в пламенах, масс-спектральное исследование 3-65
Ионизирующее излучение, дозиметрия 1-1195, 1200
Ионитовые диафрагмы 2-298; 5-941
Ионитовые сита 2-299
Иониты 2-299
Ионная атмосфера 2-306; 5-948
Ионная поляризация 1-1183
Ионная связь 1-318; 5-42, 631 — см. также Химическая связь
Ионная сила раствора 2-307
Ионное облако — см. Ионная атмосфера
Ионное произведение воды 1-628
Ионно-молекулярные реакции 2-317, 321
Ионно-электрофоретический эффект 5-974
Ионные пары 1-301; 5-945
Ионные реакции 2-475
Ионные тройники 5-947
Ионный выход 2-307
Ионный фактор 5-419
Ионный обмен 2-307, 305
Ионный радиус 2-310, 858
— лантанидов и актиноидов 1-101
Ионол 1-251; 4-335, 442
Иононы 2-312; 1-1220; 5-887
Ионообменное сродство — см. Ионный обмен
Ионы 2-314; 5-947
— активность, измерение 4-280
— ассоциация 1-301
— подвижность 4-107
— число переноса 5-889
Ионы в газах 2-314
— карбония 2-442, 795
— лиата 4-958
— лиония 2-583; 4-958
— недиффузионный 3-112

— потенциалопределяющие 4-279
Ионы-радикалы 2-323; 4-443
Иохимбин 2-324; 1-117
Иоцида реакция 2-324
Иопразид 2-325
Исприт 2-401, 402; 3-814, 815 — см. также 6, 6'-Дихлордизтилсульфид
Испропазид — см. Ипразид
«Испралия» 1-1220; 2-313
Иргалон 2-671
Ирган НТ 2-276
Иридий 2-326; 4-79
— гидроокись 2-327
— комплексные соединения 2-327
— окислы 2-327
— сульфиды 2-327
— хлориды 2-327
Ироны 2-313
Ископаемое твердое топливо 2-330
Испанская красная 3-1019
Испарение 2-331
Источники ядерных излучений 2-335
Итаконовая кислота 2-336
Иттербий — см. Лантаниды
Иттриалит 2-337
Иттрий 2-337, 915, 917, 918
— сульфиды 4-1107
Иттропаризит 2-337
Иттрофлюорит 2-337
Ихтиол 2-340
Ихтиоптерин 4-408

К

Кадаверин 2-341
α-Кадниен 4-842
Каднионы 2-341
Кадмиевые пигменты — см. Пигменты
Кадмиевые
Кадмий 3-342, 139; 4-503
— галогениды 2-345, 343
— гидроокись 2-343, 345
— карбонат 2-343
— нитрат 2-343
— окись 2-345
— селенид 4-784
— сплавы 2-345
— сульфат 2-343
— сульфид 2-346, 343
— теллурид 5-58
— фосфид 5-476
— цианид 2-343
Кадмий желтый 3-1013, 1017
— красный 3-1013, 1017
Кадмийорганические соединения 2-344
Кадмонон красный 3-1013
Казеин 2-346, 130, 211
Каннит 2-348, 351, 1027; 5-685
Кайрины 5-116
Какао масло — см. Жиры растительные
Какодил 2-347
— соединения 2-347
Какодиловая кислота 2-347
Калаверит 3-137; 5-54
Каламан 3-135; 5-860
Кали едкое — см. Калий, гидроокись
Калиборит 1-451
Калий 2-348; 5-910
— азид 2-349
— боргидрид 2-354
— бромид 2-354, 284
— гексафтороферрит 2-354, 408
— гексафтороферрат 2-354
— гидрид 2-349
— гидроокись 2-355, 349
— иодид 2-355, 408
— карбонат 2-356
— кремнефторид 2-802
— метанобат 3-474
— нитрат 2-356; 1-79
— нитрид 2-349
— окись 2-349
— оксифторобат 3-483
— перманганат 2-356; 5-976
— персульфат 2-357
— пертехнат 5-129
— перхлорат 2-357; 5-712, 713
— ренит 4-642
— роданид 2-357, 408
— силикаты 2-357
— сульфат 2-358, 352; 3-245
— сульфид 2-358, 349; 4-1104
— сульфит 2-359
— таиталаты 5-31
— фосфаты 2-359
— фторид 2-359
— фторобат 3-483

— фторотантат 5—28
 — хлорат 2—360, 155; 5—714
 — хлорид 2—360, 351
 — хромат 2—361
 — хромороданид 2—361
 — цианид 2—361
 — этилксантогенат 2—362, 408
 Калий подноватокистый 2—286
 Калий — натрий (система) 2—349
 Калийная селитра — см. Калий, нитрат
 Калийная соль 3—245
 Калийные удобрения 2—351; 5—332
 Калийорганические соединения 2—352
 Калипнеттен — см. Калипнон
 Калипнон 2—353
 Калифорнит — см. Актиниды
 Каломельный электрод 2—362
 Калопонаксапоин А 4—744
 Калориметр 2—362
 Калориметры 2—363
 Кальциевая селитра 3—245, см. также
 Кальций, нитрат
 Кальциетермия 3—155
 Кальций 2—370; 5—909
 — аммиакат комплексный 2—373
 — арсенат 2—375
 — арсенит 2—375
 — галогениды 2—376, 372
 — гидрид 2—377, 372
 — гидроокись 2—381
 — гипохлорит 5—718
 — иодбенат — см. Сайодин
 — карбид 2—378, 373, 425, 428
 — карбонат 2—379, 439
 — нитрат 2—380; 1—79
 — нитрид 2—372
 — окись 2—380, 372
 — перхлорат 5—712, 713
 — плумбат 3—1023
 — силициды 2—373; 4—866
 — сульфат 2—381
 — сульфид 2—382, 372; 4—1104
 — сульфит 2—382
 — титанат 5—190
 — фосфаты 2—382
 — кормовые 5—475
 — фосфид 2—373
 — хлорат 5—716
 — хромат 3—1024
 — цианамид 2—383; 1—69, 80
 Кальцийорганические соединения 2—375
 Кальцированная сода — см. Натрий, карбонат
 Кальцит 2—137, 371; 5—45
 Камеди 2—384
 Каменная соль 3—367, 387
 Каменноугольная смола 2—385, 636
 Каменноугольные масла — см. Масла
 каменноугольные технические
 Каменноугольный кокс 2—630
 Камохин 4—379
 Кампестерин 5—446
 Кампса реакция 2—388
 Камфан 2—389; 1—458
 Камфара 2—389; 4—504
 — искусственная — см. Борнилхлорид
 Камфарная кислота 1—458
 Камфарное масло — см. Эфирные масла
 Камфен 2—390
 Камфенилон 4—504
 Камфеновые перегруппировки 2—392
 Капаваин 1—180
 Канадин 1—421
 Канамицин 2—394
 Кандоломинесценция 5—623
 Канифоль 2—395, 587, 827
 Канифольное мыло 2—396
 Канифольно-скипидарное производство
 2—952
 Каницидаро реакция 2—397; 5—464
 Каноническое распределение — см. Гибб-
 са распределение
 Кантаридин 2—398
 Канфильд 3—139
 Канцерогенные вещества 2—398
 Канцеролитические вещества 2—401
 Каолин 2—406
 Каолинит 1—968; 2—406
 Каон 5—989
 Капельный анализ 2—406
 Капиллярная конденсация 2—409, 413;
 1—41
 Капиллярные явления 2—412
 Каприловая кислота 2—414
 Каприловый альдегид 2—414; 3—720
 Каприновая кислота 1—709; 2—414
 Каприновый альдегид 1—1078
 е-Капролактан 2—414; 906; 1—229
 е-Капролактон 2—912
 Капролан 4—125

Капрон — см. Полиамидные волокна
 Капроновая кислота 2—417
 Капсацин 2—417
 Капсюль-воспламенитель 4—1009
 Капсюль-детонатор — см. Средства ини-
 цирования
 Капсюльные втулки 4—1009
 Каптакс 2—418
 Каптан 5—611
 Карагеллан 2—385
 Каран 2—418
 Каратан 5—611
 Карбазол 2—419, 386; 1—462, 1007
 Карбамат 4—772
 Карбамакиназа 5—482
 Карбаматы 5—360
 Карбамид — см. Мочевина
 Карбамид-амидогидролаза 5—357
 Карбамидные пластики — см. Амино-
 пластики
 п-Карбамидофенилмышьяковая кислота
 1—171
 Карбамидмочевина 1—443
 Карбаминовая кислота 2—420
 Карбанил 5—390
 Карбанилид 1—1165
 Карбанион 2—420, 4—175
 Карбарил 4—772
 Карбарсон 1—171
 Карбахалин 2—944
 Карбены 2—423; 1—439
 Карбидные керметы 2—544
 Карбидные огнеупоры 3—647
 Карбиды 2—424, 35; 4—268
 — твердость 5—45
 Карбиламины — см. Изонитрилы
 Карбилоксим 1—1037
 Карбин 2—428
 Карбинол 3—190
 Карбитол 4—509
 Карбоангидрида 2—428; 5—416
 Карбогидразы 2—429
 Карбодимиды 2—430, 890
 Карбоиды 2—431; 1—439
 Карбоксигемоглобин — см. Гемоглобины
 Карбоксил 2—445
 Карбоксиллаза 2—431
 Карбоксилатные каучуки 2—432
 Карбоксилрование 2—434
 Карбоксильная группа — см. Карбоно-
 вые кислоты
 Карбоксиметилцеллюлоза 2—436
 Карбоксипептидаза А 2—437; 3—152
 Карбоксипептидаза В 2—438
 α-Карбоксипептид-аминоацидогидролазы
 3—901
 N-Карбоксисоединения 2—1042
 4-Карбокс-урацил 3—780
 o-Карбоксифенол 4—734
 Карбоксиневые соединения 3—714
 Карболинеум 2—438
 Карболит 5—403
 Карболовая кислота — см. Фенол
 Карболовое масло — см. Фенольные масла
 Карбометилен 2—547
 Карбометр 1—659
 Карбомицин 2—1001
 Карбонаты 2—438; 5—329
 — производство растворимости 4—343
 Карбонилирование 4—663; 5—320
 Карбонилсульфид 4—834
 Карбонилы металлов 2—439; 5—308, 319
 Карбонильная группа — см. Альдегиды
 и кетоны
 Карбония ион 2—442, 795; 4—174
 Карбоновые кислоты 2—445
 — азида 1—56
 — амиды 1—166
 — ангидриды 1—221
 — галогенангидриды 1—779
 — гидразиды 1—881
 — нитрилы 3—494
 — ортоэферы 3—783
 — эфиры перфторалкильные 5—601
 — сложные 5—1058, 1059
 Карбоновые кислоты фторсодержащие
 5—599
 Карбоноль 3—727, 732
 Карбоорганосилоксаны 2—809
 Карборунд — см. Кремний, карбид
 Карборундовые огнеупоры 3—647
 Карбостирил 2—447
 Карбофос — см. Фосфорорганические ин-
 сектициды
 Карбохалин 2—448
 Карбоцепные высокомолекулярные сое-
 динения — см. Высокомолекулярные
 соединения
 Карбоцианины — см. Цианиновые кра-
 сители

Карбоциклические соединения 1—111
 см. также Изоциклические соединения
 Карбромал 1—26
 Карвакрол 2—448
 Карвестрен 4—871
 Карвон 2—449
 Карвотанацетон 5—296
 Кардамоновое масло — см. Эфирные мас-
 ла
 Кардиазол 2—714
 Кардиолипин 5—473
 Кардиотраст 2—449
 Карен 2—449
 Карминовая кислота 5—120
 Карнофиллен 2—450; 4—842
 Кариуса метод 2—451
 Карминовая кислота 2—451
 Карналлит 2—348; 4—713; 5—685, 781
 Карнауэский воск — см. Воски
 Карнитин 2—452
 Карно цикл 2—452
 Карнозин 2—453
 Карнозины 2—453
 Карнотит 1—524; 3—135, 137; 5—345
 Каробан 2—385
 Каротиноиды 2—453, 758; 3—1026
 Каротиноксидаза 2—975
 Каротины — см. Каротиноиды
 Касситерит 3—135, 737
 Касторовое масло — см. Жиры расти-
 тельные
 Кастрикс 2—122, 123
 Катагала 2—455, 742
 Катализ 2—456, 560; 5—431
 — носители 3—589
 Катализ гетерогенно-гомогенный 2—464
 — гетерогенный 2—463, 459, 461, 561
 — активные центры 1—95
 — гомогенный 2—473, 459
 — ионообменный 2—477
 — кислотно-основной 2—478, 458, 465
 — координационно-комплексный
 2—475
 Катализаторы 2—483, 456, 457, 560
 — Адамса 1—27
 — Адкинса 1—35
 — алфиновые 4—133
 — отрицательные 1—248
 — полимеризации 4—162, 173
 — риформинга 4—682
 — Циглера — Натта 2—485, 462, 483
 Каталитические яды 2—486, 460, 470
 Каталитический ядерный синтез 5—1071
 Катанил 5—725
 Катафорез 5—927, 935
 Катенарин 5—120
 Катенулин 3—316, 863
 Катепсины 2—488
 Катехины 2—489; 1—1215; 5—452
 Катюнактивные вещества 1—666; 3—336
 Катюнактивные закрепляющие окраски
 вещества 2—78
 Катюниты — см. Иониты
 Катюнотропия 2—490
 Катюно-радикалы 4—444
 Катюны — см. Ионы
 Катюлит 5—940
 Каустическая сода 5—689 — см. также
 Натрий, гидроокись
 Каустобиолиты 1—434
 Каучук(и), гидрохлорид 2—499, 492
 — определение типа 2—131
 — старение 2—493
 — цветные качественные реакции на КС
 2—132
 — акрилатный 4—607
 — бутадие-метилвинилпиридиновый
 1—486; 4—607
 — бутадие-нитрильный 1—487;
 4—607
 — бутадиеновый 4—607
 — бутадие-стирольный 1—489;
 4—607; 5—643
 — диметилсилоксановый 4—607
 — изопреновый 2—169; 4—607
 — карбоксилатный 2—432; 4—607
 — кремнийорганический 2—807
 — маслонаполненный 2—500
 — метилвинилсилоксановый 2—809
 — метилсилоксановый 2—809
 — метилфенилсилоксановый 2—809
 — метилэтилсилоксановый 2—809
 — натрий-бутадиеновый 3—371; 4—607
 — натуральный 2—491; 130—132;
 4—607
 — хлорированный 5—708
 — неорганический 5—487

— нитрильный 5—643 — см. также
Каучук бутадиен-нитрильный
— нитрофторуглеродный 5—590
— полиорганосилоксановые — см. Ка-
учуки кремнийорганические
— полиперфторалкилакрилатные
5—589
— полисульфидные 4—209, 5—643
— полиуретановые 4—216
— саженосполненные 2—500
— силиконовые — см. Каучуки крем-
нийорганические
— синтетический 2—495
— уретановые 5—358
— фторопропеновый 4—607
— хлоропропеновый 5—719, 643; 4—607
— этилен-пропиленовые 5—1041;
4—607
— этилсилоксановый 2—809
Каучукогены 2—495
Кауфирин 4—347
Качественный анализ 2—500
Качественный элементный анализ 5—991
Кашмирил 4—122
Квазикомплексные соединения 2—503
Квантование 2—513, 517
Квантовая механика 2—505
Квантовая статистика 2—523
Квантовая теория атома 1—308
Квантовая химия 2—526, 5—627, 660
Квантовые переходы 2—522
Квантовые системы 2—519
Квантовые числа 2—509 — см. также Атом
Квантосомы 5—549
Кванты 5—545
Кварки 5—989, 1071
Кварц 2—533, 162, 5—45, см. также
Кремний, окислы
Кварцевое стекло — см. Стекло кварце-
вое
Кварцевые огнеупоры 3—643
Кварциты 5—643
Квасцы 2—533; 1—159; 5—742
Квебрахин 2—324
Квебрахит 2—273
Кверцетин 2—534; 1—594; 5—452
Кверцитрин 1—594
Квистал 1—372; 2—942
Кель 9ф 4—607; 5—588
Кельтан 1—83
Кемигам 5—358
Кемитал 1—372
Кендалла вещество Е — см. Кортизон
Кепон 5—730
Керазин 5—820
Керамзит — см. Заполнители пористые
Керамика 2—535; 5—642
Керамикометаллические материалы — см.
Керметы
Керамические краски 2—542
Кераргирит 4—811
Кератин 2—543
Кератины 2—543
Кератосульфат 2—543; 3—339
Кермесит 4—1124
Кермессовая кислота 2—452; 5—120
Керметы 2—543; 4—271
Кернит 1—451
Кероген 4—904
Керосин 2—545
Кетали 1—338
Кетены 2—547, 890
Кетимины 2—549
Кетоальдегиды 2—550
α-Кето-6-аминопентаоксикарбоновые кис-
лоты — см. Нейраминоновые кислоты
γ-Кето-η-валериановый альдегид 2—936
2-Кетогексаметиленамин 2—906
Кетогексозы 1—821
Кетогептаметилен 5—845
α-Кетоглутаратдигидрогена 2—552
α-Кетоглутаровая кислота 2—552
Кетозиды 3—323
Кетозы 5—300, см. также Моносахариды
3-Кетонидолин 2—254
Кетокислоты 1—137; 2—552
Кетоны 1—361
Кетоновые тела 1—355
Кетоны 2—552; 1—139
— окисление, Попова правило 4—262
Кетопентаметилен 5—851
4-Кетопентан-1-ол 1—356
Кетопиновая кислота 1—458
Кетопираны 4—21
α-Кетопропионовая кислота 3—1065
Кетостероиды — см. Стероиды
Кетотетраметилен 5—839

β-Кетотиолазы — см. Трансацитазы
Кетотриоза 1—1129
Кето-D-фруктоза 5—567
Кетодиклобутан 5—839
Кетоянтарная кислота 5—907
Кефалины — см. Коламинфосфатиды
К-захват 5—960
Кижнера реакция 2—555
Кижнера — Вольфа реакция 2—556
Кизерит 2—1027
Кильваль 5—522
Киназы 2—558; 5—531
Кинга реакция 2—559
Кинекс — см. Сульфопиридазин
Кинекс 4—1094, 1098
Кинетика ферментативных реакций
5—414
— химическая 2—559; 5—432, 1007
— активные центры 1—94
— акцептор 1—109, 516
Кинетические методы анализа 2—567,
5—892
Киноварь 3—135, 1013, 1018, 4—703, 705
Кинофотоленки 5—531
Кинуренин 2—569
Кинуреновая кислота 2—569
Кипение 2—569
Кипятильники 5—72
Кипящий слой — см. Псевдооживление
Кирза 2—628
Кислиная соль 5—907
Кислород 2—572
— изотопный обмен 2—193
— определение 2—575, 5—992
— фториды 5—583, 574
Кислород газобогатый, получение
1—638
— жидкий, получение 1—639
Кислородное число 3—28
Кислородный электрод 2—577
Кислот и оснований теории 1—216, см.
также Кислоты и основания
Кислотное число 2—578
Кислотно-основное равновесие (в орга-
низме) 2—579
Кислотно-щелочные индикаторы 2—248
Кислотный ярко-голубой 3—5—253
Кислотостойкие материалы 2—537, см.
также Химически стойкие материалы
Кислотоупорные замазки 2—580
Кислоты жирные синтетические — см.
Высшие жирные кислоты
Кислоты и основания 2—581
Кислоты смоляные 2—587
Кислые эфиры 5—1058
Китит 2—821
Кладиноза 3—324; 5—1019
Клайзена конденсация 2—588
Клайзена перегруппировка 2—589
Клайзена — Шмидта реакция 2—591
Клайейрона уравнение 2—591
Клайейрона — Клаузиуса уравнение
2—592
Кларен 5—325
Кларки элементов 2—593
Классификаторы 4—364, 407
Классификация — см. Просеивание и
классификация
Клатратные соединения — см. Соедине-
ния включения
Клаусталит 4—760, 779
Клей 2—594; 4—216; 5—403, 406
— резиновые 2—598
Клематозид С 4—744
Клемменсена реакция 2—599
«Клетки» эффект 2—601
Клетчатка — см. Целлюлоза
Клешневидные полимеры — см. Коорди-
национные полимеры
Клешневидные соединения 2—672, см.
также Внутриклеточные соединения
Клейщее действие 2—602, 594, 599
Клиноэтангит 2—539, 540, 541; 4—1027
Кломифен 5—1024
Клупанодоновая кислота 1—709
Клупеин 4—371
Кневенегеля реакция 2—604
Кнорра реакция 2—606
Коагуляция 2—607
Коалесценция 2—610
Коацервация 2—610
Кобаламины 5—830
Кобальт 2—611
— галогениды 2—616
— гексаминны 2—613, 614
— гидрид 2—613
— гидроокиси 2—618
— карбонаты 2—618
— карбонил 2—441, 613
— карбонилгидрид 2—441

— комплексные соединения 2—613
— критич. постоянные 2—866
— магнитные свойства 2—1022
— нитрат 2—618
— окислы 2—618
— силициды 4—868
— сплавы 2—619, 15
— сульфаты 2—620
— сульфиды 2—621
— фосфид 5—476
Кобальт зеленый 3—1013, 1021
— синий 3—1021
— фиолетовый 3—1021
Кобальттиаминны 2—614
Кобальтин 2—612
Кобальтцен 5—806
Ковалентная связь 1—318, 5—42, см.
также Химическая связь
Ковалентный радиус 2—621, 859
Ковеллин 3—75, 77, 135
Когезия 2—622, 602, 1—28
Кодегидрогеназы 2—622, 742, 743
Коден 2—624, 1—117
Кодель 4—228
Кожа 2—625
— крашение 2—765, 768
Кожа искусственная 2—628
Козимаза — см. Кодегидрогеназы
Кокаин 2—629; 1—116
Кокарбоксилата 5—141
Кокосовое масло — см. Жиры расти-
тельные
Кокс 2—630
— нефтяной, опробование 3—755
Коксование 2—634, 792
Коксовая смола 2—385
Коксовые огнеупоры 3—647
Коксовый газ 1—728, 754
Коксохимическое производство 2—636
Коламин — см. Этаноламины
Коламинфосфатиды 2—638; 5—473
Колимицин — см. Неомицины
Колицины 5—609
Количественный анализ 2—640
Количественный элементный анализ 5—
990
Коллаген 2—641, 16
Коллагеназа 2—642
Коллидины — см. Метилпиридины
Коллоид 2—642
Коллоидный процесс 2—642
Коллоидная химия 2—643
Коллоидное растворение — см. Солю-
билизация
Коллоидные системы 2—646; 3—252
— оптические свойства 3—757
Коллоиды защитные 2—95, 608
— радиоактивные 4—471
Коллоксилин 2—647; 3—551; 4—265
Коломиновая кислота 4—853
Колорадоит 5—54
Колориметрические приборы 4—318
Колориметрический анализ 2—647;
5—542
Колориметрия 2—649
Колумбит 3—137
Колумбит — танталит 3—475
Колхамин 2—650
Колхицин 2—650
Кольбе реакция 3—699
Кольбе электрохимический синтез 2—651;
5—978, 982
Кольбе — Шмидта реакция 2—651
Кольрауша закон 2—652
Комаровского реакция 2—653
Комбинационное рассеяние света 2—653
Коменовая кислота 3—108
Компарол 5—252
Комплексные ионы 2—656
Комплексные соединения 2—656, 166,
708; 5—633, 957
— акцептор 1—109, 516
— константы нестойкости 2—668,
673
Комплексные соединения иридия 2—327
— кобальта 2—613
— меди 3—78
— многоядерные 3—256; 2—657
— никеля 3—464
— осмия 3—793
— палладия 3—850
— платины 4—81
— полония 4—236
— радия 4—436
— рения 4—642
— родия 4—693
— рутения 4—725
— серебра 4—806
— содержащие атомы с донор-
ной функцией 2—656

— хрома 5—746
 — циклические 2—659
 Комплексометрия 2—669, 672; 5—193
 Комплексон II — см. Этилендиаминтетрауксусная кислота
 Комплексон III 2—671, 670
 Комплексоны 2—672
 Комплексообразования методы в химич. анализе 2—672
 Компоненты 2—674
 Компрессоры 4—845
 Конваллотоксин 1—959
 Конверсия газов 2—675
 Конвертеры 4—18
 Конго красный 2—677, 745
 Конгсберит 4—811
 Кондакова реакция 2—677
 Конденсаторы тепловые 5—72
 Конденсации реакции 2—678
 Конденсационная теломеризация 4—225
 Конденсация 2—682
 — капиллярная 2—409, 413; 1—41, 45
 — Клайзена 2—588
 — Клайзена — Шмидта 2—591
 — кротовая 2—870, 679, 681
 — Пехмана 3—994
 — Ульмана 5—336
 — фракционированная 2—687
 — Штоббе 5—904
 Конденсированная система 2—689
 Конденсированные ароматические соединения 2—689
 Конденсирующий фермент 2—691
 Кондуктометрические приборы 4—315
 Кондуктометрическое титрование 2—691; 5—194
 Кондуктометрия 2—691
 Конессия 2—692; 4—1062
 Кониины 2—693; 1—116
 Коноферильный спирт 2—693, 958, 961
 Коновалова законы 2—694, 56, 57
 Коновалова реакция 2—694
 Конопляное масло — см. Жиры растительные
 Конофарингин 4—1062
 Конорада — Лимпахса реакция 2—696
 Консекutiveные реакции — см. Последовательные реакции
 Консистентные смазки — см. Пластичные смазки
 Константа жировой 4—71
 Константа равновесия — см. Равновесие химическое
 — скорости реакции — см. Кинетика химическая
 Константан 3—73
 Контакт Петрова — см. Сульфокислоты нефтяные
 Контактные аппараты 2—697
 Контактные реакции 5—48
 Контактные яды — см. Катализаторские яды
 Контакты электростатические 4—270
 Контрольно-измерительные приборы 4—295
 Конформации 4—1052
 Конформационный анализ 2—697
 Концентраты сульфитно-спиртовой барды 2—705
 Концентрационные цепи 2—706
 Концентрация 2—707
 Конъюгация — см. Сопряжение
 Координационная емкость 2—659
 Координационная связь 2—708, 657; 5—634 — см. также Семиполярная связь
 Координационная теория — см. Координационная связь, Комплексные соединения
 Координационное число 2—710, 658
 Координационные полимеры 2—710, 664
 Копа перегруппировка 2—712
 Копалы 2—714
 Копаресолатин 5—120
 Копеллидины 3—194
 Копель 3—73
 Копропорфирин 4—276
 Копростерин — см. Стерины
 Коразол 2—714, 944
 Корамины 2—714
 Кордиамин 2—714, 944
 Кордиерит 2—539—541
 Кордиаты 2—715
 Кордицепоза 3—324
 Коридандровое масло — см. Жиры растительные и эфирные масла
 Коридин 1—273
 Коринантенин 2—716
 Коритуберин 1—273
 Коричная кислота 2—716, 154
 Коричный альдегид 2—717; 1—1220

Коричный спирт 2—718; 1—1220
 Коркорний 4—1086
 Королек благородных металлов 4—339
 — металлов, получение 4—30
 Коронен 2—718; 1—291
 Корракс 2—735
 Корреляции геохимическая 2—718
 Коррозионностойкие материалы 2—719; 5—638
 Коррозионные испытания 2—720
 Коррозия металлов 2—722; 5—984
 — ингибиторы 2—228
 Кортексон 1—1046
 Кортизол 2—730
 Кортизон 2—730, 405, 732, 947
 Кортикостероиды 2—732, 405
 Кортикостерон 2—732
 Кортикостимулин 1—36
 Кортикотропин 1—36
 Кортин 2—732
 Корунд 2—734, 139; 5—45
 Корундин 2—735
 Корундовые огнеупоры 3—644
 Космохимия 2—736; 5—1072
 Костяная мука 5—475
 Котаниды 1—1214
 Котарин 2—737; 3—364
 Коттона эффект 4—993
 Кофеин 2—738; 1—118; 4—411
 Кофермент А 2—738, 743, 1044
 Коферменты 2—740; 5—419
 — никотинамиднуклеотидные 3—472
 — пиридиннуклеотидные 3—472
 — уридиновые 5—362
 — флавиновые 5—450, 453
 — цитидиновые 5—879, 474
 Кошениль 2—451
 Кошландта гипотеза индуцированного контакта 5—420
 Козит 2—821
 Козизм Q 5—297
 Крама правило 4—1058
 Красители, коэф. диффузии красителей в волокне 2—772
 Красители азиновые 1—57
 — азо- 1—60; 2—745, 766; 5—779
 — азометиновые 1—63
 — акридиновые 1—87
 — активир. е 2—746, 766, 768, 774
 — аминантрахиноновые 1—175
 — анилиновые — см. Красители синтетич.
 — антрахиноновые 2—745
 — антрахиноновые 1—265
 — — кубовые 1—266
 — арилметановые 2—767
 — группы родамина 2—872
 — группы флуоресцина 2—872
 — диазотируемые 2—746
 — диарилметановые 1—1096
 — дисаза- 1—1140
 — для меха 2—769
 — индигоидные 2—243
 — индолениновые 2—259
 — катионидные 2—745
 — кислотные 2—765, 770, 780
 — ксантеновые 2—872
 — кубовые 2—883, 746, 770, 774; 5—153
 — — антрахиноновые 1—266
 — — полициклические 4—218
 — — растровые 2—883
 — люминесцентные 5—460
 — моноазо- 3—310
 — нерастворимые в воде 2—746
 — нигрозиновые 3—455
 — нитро- 3—525
 — нитрозо- 3—519; 5—683
 — оксазиновые 3—681
 — оксиантрахиноновые 3—691
 — оксидационные 2—769
 — основные 2—766, 775
 — пиразолоновые 3—1049
 — полиазо- 4—116
 — противорезольные 4—380
 — процилиновые 2—781
 — проционовые 4—389; 1—62; 2—746
 — прямые 4—398; 2—745, 773
 — растворимые в воде 2—744
 — сенсбилизирующие 4—796
 — сернистые 4—827; 2—746, 775
 — синтетические 2—743
 — солапетовые 2—783
 — субстантивные — см. Красители прямые
 — тиазиновые 5—138
 — тионидигоидные 5—153
 — триарилметановые 5—252
 — трифенилметановые — см. Красители триарилметановые

— феназиновые — см. Красители азиноновые
 — флуоресцентные 5—460
 — фталодианилиновые 5—571, 779
 — хиноназилиновые 5—682; 2—748, 767
 — хиноноксиминные — см. Нитроокрасители
 — хромирующие 2—746
 — хромоксановые 2—872
 — дианилиновые 5—828
 Краски 2—749, 743
 — керамические 2—542
 — печатные 3—1001
 — флуоресцентные 5—461
 Красящие вещества природные 2—758
 Краежин 1—232
 Крайних отношений закон 2—762
 Крахмал 2—762
 Крахмальное молоко 2—764
 Крашение искусственных волокон — см. Крашение текстильных материалов
 Крашение кожи 2—765, 768
 — меха 2—768, 770
 — текстильных материалов 2—771
 Креатин 2—785
 Креатинин 2—786
 Креатинкиназа 5—482
 Креатинфосфат 2—1044
 Креатинфосфорная кислота 2—786
 Кребанин 1—273
 Крезидин 2—787
 Крезол 2—787; 5—398
 Крекинг 2—788
 Крекинг-битумы 1—440
 Кремневая кислота 2—820
 Кремневодороды 2—799, 805, 813
 Кремневольфрамовая кислота 2—801, 804
 Кремнезем 2—821
 Кремнеземистые огнеупоры 3—642
 Кремнезакселевая кислота 2—805
 Кремнефториды 2—801
 Кремнефтористоводородная кислота 2—802
 Кремнещавелевая кислота 2—805
 Кремины 2—802
 — галогениды 2—816, 805, 813
 — карбид 2—818, 425, 426, 428; 5—45
 — кислоты 2—819
 — нитрид 2—805; 3—492
 — окислы 2—820
 — определение 2—823
 — сульфид 4—1107
 — фосфид 5—477
 Кремнийорганические каучуки 2—807
 Кремнийорганические полимеры 2—809
 Кремнийорганические соединения 2—813, 130
 Крёмне реакции 2—825
 Креннерит 5—54
 Креозот 2—826
 Креозотовое масло — см. Фенольные масла
 Креолин 2—826
 Крепители литейные 2—827
 Креслан 4—121
 Кризанол 2—828
 Крика проба 1—945
 Крилор 4—121
 Криогидратная точка 2—828
 Криогидраты 2—828
 Криолит 2—828; 1—159; 3—367
 Крисиокопическая постоянная 2—829
 Крисиопсия 2—829
 Криптоксантин 2—455
 Криптон 2—830, 266; 1—641
 Криптоцианин 2—830
 Криптоцилин 3—879
 Кристаллиолет — см. Кристаллический фиолетовый
 Кристаллизация 2—831, 840; 5—41, 427
 — высокомолекулярных соединений 2—839
 — дробная 1—1209
 Кристаллическая решетка 2—840
 — энергия 5—1008, 77
 Кристаллические свойства полимеров 2—494
 Кристаллический фиолетовый 2—839, 250
 Кристаллического поля теория 5—957
 Кристаллическое состояние 2—839, 5—40
 — — полимеров 2—841
 Кристаллогидраты 2—846, 828; 1—892
 Кристаллография 2—847
 Кристаллофизика 2—847, 859
 Кристаллофоры 2—863; 5—541, 892
 Кристаллохимия 2—853

Кристаллы 2—846, 840; 5—42
— дислокации в К. 1—1142, 1075
Кристаллы жидкие 2—53, 59
Кристаллит 2—821
Критическая изотерма 2—866
Критическая опалесценция 2—866
Критическая плотность 2—865
Критическая температура 2—865
— — — растворения 2—863, 55
Критическая точка 2—865
Критический объем 2—865
Критическое давление 2—865
Критическое состояние 2—865
Кровяная соль 2—867
Крокидолит-асбест 1—295
Крокоит 5—739
Кроны 2—867
Кросс — реакция 2—220
Кротоназа 2—869
Кротонилены 1—350
Кроновая кислота 2—869
Кроновая конденсация 2—870, 679, 681; 1—143
Кротовый альдегид 2—871
Кроцетин 2—455
Круговорот веществ в природе 1—434
Круговые процессы 2—871
Крунезит 5—10
Ксантоновые красители 2—872
Ксантин 2—872; 4—410
Ксантиноксидаза 2—873; 3—153
Ксантогенат целлюлозы 2—874; 1—579, 586; 5—798
Ксантогенаты 1—672
Ксантогеновая реакция 2—875
Ксантогеновые кислоты 2—876, 875
Ксантозин 3—603
Ксантон 2—877, 760
Ксантопротеиновая реакция 2—877
Ксантоптерин 2—878; 4—408
Ксантофиллы — см. Каротиноиды
Ксенон 2—878, 286; 1—641
— Фториды 5—574
Ксенитом 2—337, 925; 5—490
Ксерогели 2—879
Ксерография 5—536
Ксероформ 2—879
Ксианн 2—882
Ксиланы 1—835; 2—881; 3—891
Ксиларовая кислота 4—753
Ксиленол 2—879
Ксиллидины 2—879; 1—247
Ксилит — см. Тринитроксилол
Ксилитовое масло 5—261
Ксилит 2—880, 881; 3—254
Ксилоза 2—881; 1—926
Ксилокаи 2—882, 944
Ксилон 2—882; 1—290
Ксилонные кислоты 2—881; 3—897
Кубовые красители 2—883, 746, 770, 774; 5—153
— — антрахиноновые 1—266
— — полициклические 4—218
— — растворимые 2—883
Кубовый желтый Ж — см. Флавантрон
Кубоволи 2—939
Кукурузное масло — см. Жиры растительные
Кулометр 2—886
Кулонометрическое титрование 2—886; 5—192
Кулонометрия 2—886
Кумарин 2—887; 1—1220
Кумариновая кислота 2—888
О-Кумаровая кислота 2—888
Кумарон 1—417
Кумароновая смола 2—888
Кумарононы 2—759
Кумажор 2—123
Куминаль 2—889
Куминовый альдегид 2—889
Кумол 2—171
— энергия С — Н-связи 3—669
Кумофос 5—522
Кумулены 2—889
Кумулированные связи 2—890
Кумулятивный эффект 2—890
Куместрол 5—1024
Куна — Фрейденберга правило 2—892
Кукужное масло — см. Жиры растительные
Купелирование 4—80, 338
Купера эффект 5—973
Куперит 4—73
Купоросное масло — см. Серная кислота
Купоросы 2—893; 4—1100
Куприт 3—135

Купрон 1—409
Купферон 2—893; 3—767
Куралон 4—144
Курнакит 3—19
Курнакова правило 4—84
Курнакова соединения 3—143
Курроля соль 5—519
Куртель 4—122
Курциуса реакция 2—893
Курчатовый 5—242, см. также Элемент 104
Кучерова реакция 2—895
Кьельдаля метод 2—897
Кюри точка 2—861; 4—774
Кюри — см. Активиды
Кюстелит 4—811

Л

Лаборатория горячая 1—1000
Лабуринин 4—33
Лавандовое масло — см. Эфирные масла
Лавеса фазы 3—144
Лавсан — см. Полиэфирные волокна
Лагодезоксикислоты 2—49
Ладенбурга реакция 2—899
Ладенбурга — Вышнеградского реакция 2—899
Лазер 4—250
Лазеокарбиновая кислота 4—34
Лакти 2—900
Лакмус 2—905
Лаконные смолы 5—402
Лакоиль 3—727, 732
Лакорасочные защитные покрытия 2—98
Лакорасочные материалы, опробование 3—751
— — — на основе алкидных смол 4—928
Лакриматоры 3—814; 5—703
Лаксатол 5—397
Лактамы 2—906
Лактатдегидрогеназа 2—909
Лактатрацемаза 4—541
α-Лактоальбумин 2—910
β-Лактоглобулин 2—910
Лактоза 2—910
Лактонов правило 2—911
Лактоны 2—912
Лактопероксидаза 3—982
Лакумин 3—117
Лаллемандин масло — см. Жиры растительные
Ламеллы 5—549
Ламинаран 2—914
Ламинараназа 2—915
Ламинарибиоза 2—915
Лангбейнит 2—348, 1027
Лангит 3—74
Ланолин — см. Воски
Ланостерин 4—1059
Лантан 2—915, 916—918
— карбид 2—425
— сульфиды 4—1107
— фосфид 5—476
Лантаниды 2—915; 1—98; 4—599
Лантаноиды — см. Лантаниды
Лапахол 5—683
Ларганит 1—171
Латекс натуральный 2—929, 491
Латексы синтетические 2—930, 498, 628
Латунь 3—70—см. также Медь, сплавы
Лаурелин 1—273
Лаурилмеркаптан — см. Додецилмеркаптан
Лауриновая кислота 2—932; 1—709
Лауриновый альдегид 2—933; 1—1220
Лауриновый спирт 2—933
Лаурит 4—722
Лауротетанин 1—273
Лаусон 3—403
Лебайцид 5—522
Левансахараза 5—239
Леваны 5—567
Левомидетин 2—933
Левопимаровая кислота 2—934, 53, 587
Левопропилилин 3—879
Левулиновая кислота 2—935; 1—138, 928
Левулиновый альдегид 2—936
Левшина правило 5—541
Легированные стали — см. Железо, сплавы
Легкое масло — см. Каменноугольная смола
Ледебурит 2—21
Ледеркин 4—1098
Лейкарта реакции 2—936

Лейкеран 2—402
Лейкоген 2—937
Лейкомицин — см. Магнамицин
Лейкооснования — см. Лейкосоединения
Лейкоптерин 2—937; 4—408
Лейкоран 5—705
Лейкосоединения 2—938, 883, 884
Лейкотропы 2—939
Лейкохилин 5—679
Лейцин 2—939; 1—179, 180; 4—1003
Лейцинаминопептидаза 2—940
Леканорная кислота 5—397
Лекарственные вещества синтетические 2—940
Лекланше элемент — см. Химические источники тока
Лексан 4—153
Лемонграссовое масло — см. Эфирные масла
Леморан 2—949, 943
Лепидин 2—949
Лепидолит 2—977; 3—137; 4—713, 915; 5—780
Лесохимические производства 2—950
Лесохимия 2—953
Летидрон 3—359
Летта синтез 2—953
Летучести коэффициенты 1—92
Летучесть — см. Фугитивность
Лецитиназы 2—953, 956
Лецитины 2—954
Ле Шателье принцип 2—956
Лигазы 3—561
Лигатионы 4—958
Лигермана реакция 2—957
Лигермана — Бурхарда реакция 5—733
Лигвинстонит 3—135; 4—705
Лигтазы — см. Синтазазы
Лиганды 2—958, 532—см. также Комплексы соединения
Лиганды, теория поля 5—957, 959
Лигнин 2—958, 131, 693
— гидролизный 1—929
Лигниты 5—324
Лигностон — см. Древесные пластики
Лигносальфонные кислоты 2—962, 961
Лигроин 2—963
Лидаза 1—875
Лизергиновая кислота 2—963
Лизин 2—965; 1—180
Лизис 2—224
α-Лизокефалин 2—954
Лизол 2—965
α-Лизолецитин 2—954
Лизоцимы 2—965
Ликвидус и солидус 2—966; 5—286
Ликоктонин 1—86
Ликопин 2—455
Ликорин 2—967
Ликсоновая кислота 3—897
Лимациды 2—967
Лимонен 2—967
Лимонит 3—133
Лимонная кислота 2—968; 3—699
Лимонное масло — см. Эфирные масла
Линалилацетат 2—969
Линалол 2—968; 1—1220
Лингоцериновая кислота 5—820
Линдан — см. Гексахлоран
Линделофидин 4—33
Линейные системы 2—689
Линейная передача энергии 3—919
Линейных комбинаций атомных орбит метод 2—527
Линоксин 3—28
Линол 2—969
Линолеаты 4—856
Линолевая кислота 2—970, 75; 1—709, 904; 3—406
Линоленовая кислота 2—970, 75; 1—709, 904; 3—406
Линония ионы 4—958
Линотропные ряды 2—970
Линфильность коллоидов 2—972
Линфильные коллоиды 3—252
Линфильность коллоидов 2—972
Линфильные коллоиды 2—972, 211; 3—252
Липазы 2—972; 5—416
Липиды 2—973; 1—950
Липсовая кислота 2—974, 743
Липозитол 2—274
Липоиды — см. Липиды
Липоидол 4—652
Липоксиды 2—975
Липополисахарид 3—338
Липопропеллидаза 2—973
Липопропеллиды 2—975, 955
Липопропеллины — см. Липопропеллиды
Липохромы 2—453

Липтобиолиты 2—331
Литейные крепители 2—827
Литий 2—977; 3—137; 5—910
— алюминогидрид 2—986
— амид 2—986
— галогениды 2—986
— гидрид 2—988
— гидроокись 2—990
— гипохлорит 5—717
— карбид 2—979
— карбонат 2—989
— нитрат 2—990
— нитрид 2—979
— нитрит 2—979
— окись 2—990
— ортофосфат 2—979
— перекись 2—978
— перхлорат 5—712, 713
— силиций 2—979
— сплавы 2—979
— сульфат 2—991
— сульфид 2—979, 4—1104
— фосфид 5—476
Литийорганические соединения 2—984
Литопон — см. Пигменты белые
Литосфера 2—991; 1—434, 845, 848
Литофильные элементы — см. Геохимическая классификация элементов
Литохоловая кислота 2—49
Лобеланидин 2—992
Лобеланин 2—992
Лобелин 2—992; 1—116
Лобри де Бруина и Ван Экенштейна реакции 2—992
Ломоносова — Лавуазье закон — см. Сохранения массы закон
Лопарит 3—137, 475; 5—21, 177
Лорандит 5—10
Лоретин 2—291
Лосеня перегруппировка 2—993
Лосеня проба — см. Азот, определение
Лоуренсий 2—994; 1—98, 106
Лоури метод 5—463
Люфенол 4—1060
Лужение 2—97
Лунетидины 3—194
Лупинан 1—116
Лупинидин 4—985
Лупинин 2—994
Лурон 4—125
Лутидин — см. Метилпиридины
Лутидиновая кислота 3—1055
Лутидины 3—195, 1057
Луцидол 1—405
Льняное масло 3—28, см. также Жиры растительные
Льюисовские кислоты 1—109
Лангмюра уравнение изотермы адсорбции 2—994
Льюголя раствор 4—289
Люзит 2—996
Люминал 2—997, 942; 1—372
Люминесцентная дефектоскопия 5—461
Люминесцентные красители 5—460
Люминесцентный анализ 2—997; 5—542
Люминесценция, электронные спектры 5—956
— кристаллов 2—863
Люминол 2—254
Люминофоры — см. Светящиеся составы
Люмогены 4—758
Лютеинизирующий гормон (ЛГ) 1—987
Лютеостерон — см. Прогестерон
Лютеотропин 4—346
Лютеций — см. Лантаниды
Лютигенин 2—254
Люциферазы 2—999
Люциферин 2—1000

М

М—74 (инсектицид) 5—522
М—81 (инсектицид) 5—522
Магические числа 5—1093
Магические ядра 5—1093
Магналий 1—157; 2—980
Магматизм 2—1001; 1—239
Магнезиальные огнеупоры 3—645
Магнезит 2—1009, 1022
Магнетитовые огнеупоры 3—645
Магнезито-хромитовые огнеупоры 3—646, 647
Магнезия белан 2—1022
— жженая — см. Магний, окись
Магнезоны 2—1002
Магнетит 2—18, 41; 3—133
Магнетон Бора 2—519, 1017; 5—1086
Магнетохимия 2—1003
Магниево-термофосфаты 5—104

Магнетермия 3—155
Магний 2—1008
— бораты осажденные 1—459
— гидрид 2—1010
— карбид 2—425, 1010
— карбонаты 2—1022, 439
— нитрид 2—1010
— окись 2—1023
— перхлорат 5—712, 713 — см. также Ангидрон
— сплавы 2—1024
— сульфат 2—1026
— сульфид 2—1027; 4—1104
— титанат 5—190
— фосфид 5—476
— хлорат 5—716
— хлорид 2—1028
Магнийорганические соединения 2—1012
Магнитная восприимчивость — см. Магнитные свойства, Магнетохимия
Магнитные железняки 2—41
Магнитные материалы 4—270
Магнитные свойства 2—1014, 1003; 1—323
— кристаллов 2—862
— металлов 3—161
— молекул 3—273
— сплавов 4—1006
Магнитные сплавы 2—32
— никелевые 3—468
Магнитный момент — см. Магнитные свойства
Магнитный резонанс — см. Радиоспектроскопия
Магнитодиалектрики 4—271
Маделунга реакция 2—1029
Мадрелла соль 5—519
Мадрибон 4—1094
Мазут 2—1029
— опробование 3—750
Майсовое масло — см. Жиры растительные
Майера реакция 2—1030
Майлар 4—225
Майонез 2—1032
Майченерит 3—845
Маклури 2—1032
Маковое масло 3—28 — см. также Жиры растительные
Макродекс 4—149
Макролон 4—153
Макромолекула 2—1032
— сегмент 4—773
Макромолекулярные реакции 3—261
Макрорадикалы свободные 2—1037
Макроциклические соединения 2—1039
Макроэргические связи 2—1042
Максвелла — Больцмана закон распределения 2—1045
Максимальная работа реакции 2—1046
Максипен 3—879
Макулин 5—617
Макуловичин 5—617
Мак — Фадиена — Стивенса реакция 2—1047
Малапрада реактив 3—672
Малатдегидрогеназа 2—1047
Малатин 5—522
Малахит 3—67, 77, 1022
Малахитовый зеленый 5—253
Малеиновая кислота 2—1048, 154
— полизиды 4—229
Малеиновый ангидрид 2—1049
Маликодегидрогеназа 2—1047
Малонал — см. Веронал
Малонилмочевина — см. Барбитурованная кислота
Малоновая кислота 2—1050
— ангидрид — см. Недоокись углерода
Малоновый эфир — см. Диэтилмалонат
Малоуэтин 4—1062
Мальвидин 1—260
Мальтаза 3—9
Мальтобионовая кислота 3—10
Мальтоза 3—9
Манганаты 3—22, 16
Манганин 3—73
Манганиты 3—10, 14, 15, 20, 133
Манганозит 3—19
Манмаровая кислота 3—13; 4—753
Маннит 3—10, 254, 255
Маннитгексанитрат 3—555
Маннитол 3—13
Манниха реакция 3—11
Манноза 3—12; 1—821
Маннозидострептомицин 3—13
Маннозиды 3—12
Маннометилоза 4—499
Манноовая кислота 1—823; 3—13
Маннуриновая кислота 3—13 — см. также Гексуроовые кислоты

Манометры 4—302
Мантия Земли 1—845, 848
Маранил 4—125
Марассе метод 2—652
Марганец 3—13, 133
— галогениды 3—15
— карбиды 2—425; 3—15
— карбонат 3—17
— карбонил 3—17
— карбонилгалогениды 3—17
— метилциклопентадиенил-трикарбонил 3—18
— нитрат 3—19
— окислы 3—19
— силициды 3—15; 4—868
— сульфаты 3—20
— сульфиды 3—21, 15
— фосфиды 3—15; 5—476
— хлориды 3—21
— этиленбис (диоксикарбамат) 1—1163
Марганцовая голубая 3—1022
Марганцовая зеленая 3—1013, 1022
Марганцовая кислота 3—22, 16
Марганцовая фиолетовая 3—1022
Марганцовистая кислота 3—22, 16
Марганцовокислые соли — см. Перманганаты
Марганцовые удобрения 3—235
Маргарин 3—23
Маргариновая кислота 3—23
Мариньяк соль 5—28
Марказит 2—38
Марковникова правило 3—24
Марсилид 2—325
Мартенсит 2—21
Маршрут реакции 4—906
Маскировка (в химич. анализе) 3—26
Масла, присадки к М. 4—333
— рафинирование 4—535
— высыхающие 3—27
— горчичные 1—999
— древесно-смоляные флотационные — см. Смола древесная
— каменноугольные технические 3—30
— минеральные 3—30, 432; 4—920
— нефтяные — см. Масла минеральные
— поглотительные — см. Масла каменноугольные технические
— препарированные 3—42
— растительные жирные 2—71
— синтетические 3—44, 45, 47
— шпалопроточные — см. Масла каменноугольные технические
— эфирные 5—1052
Масло ализариновое 1—110
Масло антрапеновое 1—271 — см. также Каменноугольная смола
— арахисовое 1—276
— бурое 2—105
— ветверное 1—547
— горчичное 1—999
— зеленое 2—105
— коровье 3—48
— сосновое флотационное 3—49
Масляная кислота 3—50
— азид 1—56
Масляный альдегид 3—51
Массовое число 3—52; 2—202; 5—1094
Массообмен 3—52
Масс-спектральные приборы 3—56
Масс-спектрометрия 3—60; 1—330
Мастки кислотоупорные 2—580
Матричные теории (в иммунохимии) 2—223
Матромидин 3—722
Маттауха правило 4—478
Мевалоновая кислота 3—66
Мединал 3—75; 2—942
Медлур 4—326
Медно-аммиачное волокно 3—75
Медноникелевые сплавы 3—73
Медные руды 3—77
Медные удобрения 3—235
Медный блеск 3—77
Медный колчедан 3—77
Медный купорос 4—1100 — см. также Медь, сульфат
Медь 3—76, 135; 5—641
— галогениды 3—66
— карбонаты 3—67
— комплексные соединения 3—78
— нитрат 3—67
— окислы 3—68, 78
— селенид 4—784
— сплавы 3—69
— сульфат 3—74

- сульфиды 3—74; 4—1104
- фосфиды 5—476
- фталониды 5—571
- Медьорганические соединения 3—81
- Медянка 3—1022
- Меевейна реакция 3—82
- Меевейна — Поиндорфа — Верлея реакция 3—83
- Международная система единиц 3—84
- Межмолекулярное взаимодействие 3—96
- Междырные расстояния 3—101
- Мезаконовая кислота 5—886
- Мезатон 3—103
- Мезидин 3—103
- Мезил 3—104
- Мезитил, окись 3—104, 680
- Мезитилен 3—104; 5—823
- Мезитиловая кислота 3—105
- Мезо (приставка) 3—105
- Мезобезантрон 1—391
- Мезобезантрон 1—391
- Мезобилирубин 2—761
- Мезовиновая кислота — см. Винные кислоты
- Мезоокани 2—257
- Мезоксалева кислота 3—105; 1—138
- Мезоксалимочевина 1—134
- Мезомерия 3—105
- Мезоны 3—107; 5—1071
- Мезофорфин 4—276
- Мезоэритрит 3—254
- Мейера реакция — см. Майера реакция
- Мейстера — Мишера реакция — см. Барбье — Виланда расщепление
- Мекамиламин 2—945
- Меконин 3—364
- Меконная кислота 3—108
- Меламин 3—108
- Меланины 3—109, 1026
- Меланопротейды 5—762
- Меланотропный гормон 3—110
- Меланофорный гормон — см. Меланотропный гормон
- Меланоцитостимулирующий гормон — см. Меланотропный гормон
- Мелатонин 3—111
- Меллибиоза 3—111
- Мелинит — см. Тринитрофенол
- Мелипакс 4—218
- Мелисильный спирт 3—246
- Мелитроза 4—540
- Меллитовая кислота — см. Бензолполикарбонные кислоты
- Меллофановая кислота 1—413
- Мелфалан 2—402
- Мельницы 2—143
- Мельхиоры 3—71, 73
- Мембранное равновесие 3—112
- Мемназон 5—522
- Менделевый — см. Актиниды
- n*-Ментадиен-1 5—381
- n*-Ментадиен-1,3 5—112
- n*-Ментадиен-1,4 5—112
- n*-Ментадиен-1,4 (8) 5—113
- n*-Ментадиен-1,5 5—381
- n*-Ментадиен-1(7) 5—112
- Ментан 3—114
- n*-Ментанол-3 3—115
- n*-Ментен-1-ол-8 5—112
- n*-Ментен-4(8)-ол-1 5—112
- n*-Ментен-4(8)-он-3 4—409
- n*-Ментен-8-ол-1 5—112
- Ментены 3—114
- Ментол 3—115
- Ментон 3—116
- Мепавлон 3—118
- Мепазин 3—117
- Мепанит 3—117
- Мепробамат 3—118
- Мепробан 3—118
- Мепросан 3—118
- Мепротан 3—118; 2—943
- Мергели 2—137
- Меридил 3—118; 2—944
- Мерихиоидные соли 3—118
- Мерказол 3—119
- Мерказолил 3—119; 2—946
- Меркамин 3—120
- Меркаптал 3—120
- Меркаптан 3—120
- Меркаптаны 3—121; 5—172
- Меркапиды — см. Меркаптаны
- Меркаптобензол 5—169
- 2-Меркаптобензтиазол 2—418
- Меркаптометан 3—187
- 6-Меркаптопурин 3—123; 2—404
- 6-Меркапто-9-β-D-рибофуранозилпурин 2—404
- Меркаптоуксусная кислота 5—152
- Меркаптофенилтиотиодиазолон 3—123
- Меркаптофос 2—277 — см. также Фосфорорганические инсектициды
- 8-Меркаптохинолин 5—164
- β-Меркаптогидрамин, хлоргидрат — см. Меркамин
- Меркузал 3—123
- Меркузальная кислота 3—123
- Меркуран 4—290
- Меркурексан 4—290
- Меркуриметрия 3—123
- Меркурометрия 3—124
- Меркурофен 1—367
- Меромоизин — см. Миоизин
- Мерпанит 3—117
- Мертилат 4—291
- Мессбауэра эффект 3—124; 5—1068
- Мессбауэровская спектроскопия — см. Ядерная химия, Мессбауэра эффект
- Мета (приставка) 3—126, 781
- Метаантимониты 4—125
- Метаболизм 3—620
- Метавольфраматы 1—85
- Метадикремневая кислота 2—820
- Метадон 5—382
- Метазид 3—126
- Метакремневая кислота 2—820
- Метакрилат диносеба 5—611
- Метакриловая кислота 3—127
- Металепсия 3—128
- Металкетилы 4—441
- Металлидные растворы 3—141
- Металлизация 2—98; 5—85
- Металлирование 3—128; 5—901
- Металлическая связь 5—42, 632 — см. также Металлы
- Металлические руды 3—131
- Металлические соединения 3—139
- Металлические фазы сложного состава 3—166
- Металлкетилы 3—147
- Металловедение 3—157
- Металлокерамика — см. Порошковая металлургия
- Металлоорганические соединения 3—148
- Металлопротеиды 3—152
- Металлотермия 3—153
- Металлофлавопротеиды 5—453
- Металлоцены 5—804
- Металлургические печи 4—16; 5—950
- Металлургия 3—157
- порошковая 4—267
- электро- 5—949
- Металлы 3—157
- арсениды 1—294
- защита 2—86
- карбонилы 2—439; 5—308, 319
- кислород, определение 2—576
- коррозия 2—722
- ингибиторы 2—228
- нитраты 3—488
- нитриты 3—497
- пассивность 3—866
- пластичность 4—67
- ползуемость 4—116
- рафинирование 4—536
- термическая обработка 5—82
- термохимическая обработка 5—85
- химико-термическая обработка 5—85
- Метальдегид — см. Ацетальдегид
- Метамарганцоватистая кислота 3—15
- Метамерия 3—169
- Метамизил 3—169
- Метамин 3—488
- Метан 3—170, 439; 4—285
- конверсия 2—675
- энергия C—H связи 3—669
- Метаналь — см. Формальдегид
- Метанаид 5—466
- Метандикарбоновая кислота 2—1050
- Метаниловая кислота 3—170
- Метаниобаты 3—474
- Метанкарбоновая кислота 5—334
- Метановое брожение — см. Брожение
- Метанол 3—171, 190; 5—319
- Метантиол 3—187
- Металооливая кислота 3—738
- Метасистокс 5—523
- Метасистокс R 5—523
- Метасистокс S 5—523
- Метастабильное состояние 3—171
- Метасурьмянистая кислота 4—1125
- Метаторбернит 3—137
- Метафос 5—523
- Метафосфаты 5—518, 520
- Метафосфимовые кислоты 5—494
- Метафосфорные кислоты 5—518, 520
- Метахромазия 3—173
- Метахроматическое окрашивание 3—173
- Метацин 3—174
- Метациннабарит 3—135; 4—703, 705
- Метгемоглобин — см. Гемоглобины
- Метеориты 3—174; 1—846
- Метилакрилат 3—179; 1—88
- α-Метилакриловая кислота 3—127
- β-Метилакролеин 2—871
- Метилаллен 3—179
- Метилаль 1—339
- Метилиамин 3—180
- N-Метилминоксусная кислота 4—745
- n*-Метилминофенол, сернокислая соль — см. Метол
- 17α-Метил-Δ⁴-андростенон-β-он-3 3—197
- N-Метиланилин 3—180
- Метилантракилат 1—264
- N-Метилантракилатовая кислота 1—264
- 2-Метилантрахинон 3—181
- Метилацетат 3—182; 4—509; 5—335
- Метилацетилен 1—132
- Метилацетон 3—202
- n*-Метилацетофенон 3—182; 1—1220
- Метилбензойные альдегиды 5—210
- Метилбензойные кислоты 5—210
- Метилбензол — см. Толуол
- Метилбензолсульфокислоты 5—212
- 2-Метилбутадиеп-1,3 2—166
- 2-Метилбутан 2—165; 4—285
- Метилбутанолы 1—171
- Метилбутены 1—169; 5—1037
- Метил-*трет*-бутилкетон 3—1035
- 2-Метил-5-винилпиридин 3—182
- Метилвиолет — см. Метилвиолет фиолетовый
- Метилгидроксиламин 1—915
- Метилглиоксаль 3—183
- монооксон — см. Изонитрозоацетон
- N-Метилглицин 4—745
- N-Метилгуанидинуксусная кислота 2—785
- Метилдеметон 5—523
- 3-Метил-3,5-диоксисалицилановая кислота 3—66
- Метилдитиокарбамат натрия 5—610
- Метилдихлорарсин 3—183
- Метилдихлорфосфин — см. Хлоралкилфосфиты
- Метилен диодистый 2—290
- хлористый 4—509
- 1,1'-Метилен-бис-изоникотинилгидразон 3—126
- 4,4'-Метилен-бис-3-оксис-2-нафтольная кислота 3—703
- 3,4-Метилendioксиаллилбензол 4—747
- 3,4-Метилendioксипропенилбензол 2—173
- Метиленовые основания 3—197
- Метиленовый синий 3—184; 4—377; 5—138
- Метилизобутилкетон 4—509
- 1-Метил-4-изопропенилциклогексен-1 2—967
- 1-Метил-5-изопропенилциклогексен 4—871
- Метилизопропилбензол 5—859
- n*-Метилизопропилбензол 3—184
- 4-Метил-1-изопропилбицикло-(0, 1, 3)-гексан 5—294
- 4-Метил-1-изопропилбицикло-(0, 1, 3)-гексан-3 5—295
- 1-Метил-4-изопропилиденциклогексен-1 5—113
- 1-Метил-7-изопропилфенантрен 4—666
- 2-Метил-5-изопропилфенол 5—398
- 3-Метил-6-изопропилфенол 5—398
- 3-Метил-6-изопропилциклогексанол 3—115
- 1-Метил-4-изопропилциклогексанон-3 3—116
- Метилизотиопианат 5—610
- Метилиндылы 3—185, 525; 4—897
- изо-α-Метилинон («Иралия») 1—1220; 2—313
- Метилиноны 2—313
- Метилирование 3—186
- Метилкарбинол — см. Этиловый спирт
- β-Метилкарбоновая кислота 2—869
- Метилкаучук 3—187
- 1-Метилкотоновая кислота 1—221
- Метилилаконитин 1—86
- Метилмеркаптан 3—187
- 1-Метил-2-меркаптоминдазол 3—119
- Метилмеркаптофос — см. Фосфорорганические инсектициды
- Метилмеркур 1, 2, 3, 4, 7, 7-гексахлорбицикло-(2, 2, 1)-гептендикарбоксыид 4—291
- Метилмеркурдициандиамид 4—291, 388
- Метилметакрилат 3—188

Метилморфетин 3—325
 N-Метилморфинан 3—325
 Метилнафталины 3—189; 2—386; 5—823
 β-Метилнафтохинон — см. Витамины К
 Метилнитрамин 3—499
 Метилнитрат 3—189, 555
 Метилнитрофос 5—524
 Метиловый спирт 3—190; 4—509; 5—319
 Метиловый фиолетовый 3—194
 Метилоры 1—1047
 2-Метил-8-оксихинолин 3—710
 o-Метилорфенол 4—733
 Метилпарафин 5—523
 2-Метилпентанол-2 1—820
 2-Метилпентен-2-он-4 3—104, 680
 Метилпиперидины 3—194
 Метилпиридины 3—195
 β-(N-Метил-α-пирролидил)-пиридин — см. Никотин
 N-Метилпирролидин-2-карбоновая кислота 1—880
 N-Метилпролин 1—880
 2-Метилпропен 5—1037
 2-Метил-2-н-пропил-1,3-пропандиолкарбамат 3—118
 5-Метилрезорцин 3—781
 Метилсерная кислота — см. Алкилсульфаты
 Метилсилан 2—814
 Метилстирилькетон 1—395
 Метилсульфазин 4—1094
 Метилсульфат — см. Алкилсульфаты
 Метилсульфометилат 1—839
 Метилтестостерон 3—197
 6-(Метилтио)-пурин 2—404
 Метилтиоурацил 3—198; 2—946
 2-Метилтиофен 5—167
 3-Метилтиофен 5—167
 Метил-η-толилкетон 3—182
 Метилтрансферазы 3—198
 Метилтриметоксисилан 2—815
 Метилтрихлорсилан 2—814
 Метилтриэтоксисилан 2—815
 5-Метилурацил 5—147
 Метилфенидат, хлоргидрат — см. Мери-дид
 Метилфениламин 3—180
 Метилфенилалдгидрид 1—898
 5-Метил-3-фенилизоксазол-4-пенициллин 3—879
 Метилфенилкетон 1—358
 N-Метилфенилнитрамин 3—499
 O-Метилфенилнитрамин 3—499
 Метилфенолы 1—128, 366
 Метилфосфин 3—см. Фосфины
 Метилфосфиновая кислота — см. Хлор-алкилфосфины
 2-Метилфуран 4—871
 2-Метилхинолин 5—677
 γ- или 4-Метилхинолин 2—949
 N-Метил-γ-хинолон 5—1062
 1-Метил-хинолон-(4)-имид 5—1062
 Метилхолантрен 3—199; 2—399, 400
 Метилцеллозоль 4—509; 5—787
 Метилцеллозольацетат 5—787
 Метилцеллюлоза 3—199
 Метилциклогексан 3—200
 — октановое число 3—719
 Метилциклопентадиенилтрикарбонил-марганец — см. Марганец, метилциклопентадиенилтрикарбонил
 Метилциклопентан 3—201
 — октановое число 3—719
 N-Метилдитизин 5—881
 5-Метилдитозин-дезоксирибозид 3—603
 O-Метилдитизонитрамин 3—499
 Метилэтилкетон 3—202; 4—509
 Метилэтилсульфат 1—127
 Метилэтилсульфос 5—524
 Метилэтилсульфосная кислота 1—518
 Метимицин 1—239
 Метинонин 3—202; 1—91, 180
 — активный 3—198
 Метинонирадемаза 4—541
 Метипридин 4—377
 Метиллилин 3—879, 885; 4—777
 Метоксанилины 1—226
 n-Метоксбензальдегид 3—619
 n-Метоксбензилэтиловый спирт 1—232
 Метоксбензол 1—227
 8-Метоксигидрастин 3—363
 β-(5-Метокси-3-индолил)-N-ацетилэтиламин 3—111
 3-Метокси-4-оксалилбензол 5—912
 2-Метокси-4-пропенилфенол 2—210
 Метоксипропионилат 5—1043
 Метоксизилмеркурисульфат 4—291, 388
 Метол 3—203; 4—396
 Метоний 1—823
 Метотирин 3—119

Метрика химической диаграммы 3—203; 5—216
 Метсикосток 2—277
 Мех. крашение 2—768, 770
 Механические свойства кристаллов 2—860
 Механические свойства материалов 3—204, 163
 — — — металлов 3—163
 — — — полимеров 3—214; 2—494
 Механохимия полимеров 3—225
 Меченые атомы — см. Изотопные индикаторы
 Меченых соединений синтез 3—229
 Мешалки — см. Перемешивание
 Миазин 3—1063
 Миарсенол — см. Сальварсана препараты
 Миграция химических элементов (геохимическая) 3—230
 — — — энергии — см. Перенос энергии
 Мидицел 4—1098
 Миелопероксидаза 3—982
 Миелосан 3—231; 2—403
 Микароза 3—324
 Микова 5—245
 Микозамин 3—487
 Микостатин 3—487
 Микробиологические методы химического анализа 3—232
 Микрокристаллокопия 3—233; 5—892
 Микролит 5—21
 Микропенни 3—879
 Микроудобрения 3—234
 Микрофотометр 4—991
 Микрохимический анализ 3—235
 Микрочастицы, состояние 2—509
 — корпускулярно-волновая природа 2—506
 Миллерит 3—133, 456, 470
 Миллона реакция 3—237
 Милори 2—40
 Мильеран 3—231; 2—403
 Мильтаун 3—118
 Мимоза 5—190
 Миндальная кислота 3—237, 699
 Миндальное масло — см. Жиры растительные
 Минераловатные маты и плиты на фенольной связке 5—67
 Минералы 3—238
 — опробование 3—755
 — твердость 2—139
 Минеральная вата 5—67
 Минеральные удобрения 3—244; 4—910; 5—332
 Минеральный обмен — см. Обмен веществ
 Минтакол 5—471
 Миоглобин 3—1025
 Миовин 3—245; 1—34, 97, 108, 976
 Миоксинин 1—428
 Миорелаксин 1—1162
 Миотизал 5—471
 Мипора — см. Поропласты
 Мирибилит 3—367; 4—798
 Мирановое масло — см. Нитробензол
 Мирстиновая кислота 3—246; 1—709
 Мирициловый спирт 3—246
 Мирозинава 5—152
 Мирцен 3—246
 Мисолин 1—815
 Митин Ф. Ф. 2—276
 Митомидины 5—1036
 Митохондрины 3—659; 5—836, 884
 Михаэлиса константа 3—247; 5—415
 Михаэлиса — Беккера реакция 3—249
 Михаэля реакция 3—250
 Михлера кетон 3—251
 Мицеллы 3—252
 Миперин 3—418
 Многоатомные спирты 3—253
 Многокомпонентные системы 3—255
 Многоядерные комплексные соединения 3—256; 2—657
 Мовилит 4—136
 Мовиль 4—149
 Модели атомные — см. Модели молекулярные
 Модели молекулярные 3—259
 — — — ядерные 5—1081, 1082, 1094
 Моделирование 4—111
 Модификаторы 2—471
 — — — нагаров 4—332
 Модификация 4—194
 Модифицирование высокомолекулярных соединений 3—260
 Модифицирование катализаторов 2—460, 487
 — — — поверхности химическое 3—262
 Модифицирующая добавка 4—350

Мозли закон 3—264
 Мока — Марешаля правило 4—221
 Молекула 3—265
 — движения в М., виды 3—271, 282
 — дипольный момент 1—1132; 3—273
 — изоморфизма степень 2—162
 — ионизации потенциал 2—297
 — история изучения 3—266
 — квантовые переходы между уровнями энергии 4—873
 — магнитные свойства 3—273
 — нормальные колебания 3—272, 285
 — оптич. свойства 3—272
 — парамагнетизм 3—274
 — размеры и форма 3—269
 — свойства 3—272
 — симметрия 4—872
 — спектр испускания 3—281
 — — — комбинационного рассеяния 3—281
 — — — поглощения 3—281
 — — — строение 3—267
 — — — и реакционная способность 4—558
 — структура, масс-спектральное исследование 3—62
 — уровни энергии 3—281; 4—873
 — химич. свойства 3—274
 — электрич. свойства 3—273
 — энергетика 3—271
 — масс-спектральное исследование 3—62
 — энергия разрыва связей 3—272
 Молекула асимметрическая 1—296
 — — — гомеоплярная 3—268
 — — — ионная 3—269
 — — — полярная 3—269
 Молекулы двухатомные, межъядерные расстояния 3—102
 Молекулы цепные, гибкость 1—879, 697; 2—1033; 4—773
 — — — энергетизированные 2—563
 Молекулярная биология 3—275
 Молекулярная дистилляция — см. Дистилляция молекулярная
 Молекулярная связь 5—42
 Молекулярные болезни 1—388
 Молекулярные модели 3—259
 Молекулярные силы — см. Межмолекулярное взаимодействие
 Молекулярные сита 3—280
 Молекулярные спектры 3—281
 Молекулярный вес 3—290; 1—23
 — — — высокомолекулярных соединений 3—292
 Молекулярный спектр 2—104
 Молекулярных орбит метод 4—613; 5—630, 957 — см. также Квантовая химия
 Молибдаты 3—298, 301
 Молибден 3—300, 135
 — галогениды 3—303, 301
 — дисульфид 4—917
 — карбид 2—425
 — карбонил 3—301
 — кислоты 3—305
 — окислы 3—305
 — силицид 3—301; 4—868
 — сплавы 3—307
 — сульфиды 3—308, 301; 4—1105
 — фосфид 5—476
 Молибденит 3—135, 300; 4—640
 Молибденовая кислота 3—301, 306
 Молибденовая синь 3—302, 306
 Молибденовые удобрения 3—235
 Молибденовый ангидрид 3—301
 Молибдит 3—300
 Молибдизафта 5—136
 Молочная кислота 3—309
 Моль — см. Грамм-молекула
 Мольная доля 2—707
 Мольскисд 5—555
 Молюскоциды — см. Лимациды
 Молярность раствора 3—310, 2—708
 Молярность раствора 3—310; 2—708
 Молярный коэффициент поглощения — см. Поглощение света
 Моначит 3—137; 4—465; 5—490
 Моноазокрасители 3—310
 Моноалкил (арил) фосфинистые кислоты 5—484
 Моноанилинолтоулы 5—208
 α-Монобром-изовалериолмоочевина — см. Бромурал
 Монозы 3—320
 — биохимич. переработка 1—928
 Монокарбоксилцеллюлоза 5—793

Монокристаллы 3—311
Монокроталиновая кислота 4—34
Мономер ФА 4—943
Номеры 3—314
Мономицин 3—316
Мономолекулярные реакции 3—316
Мономолекулярный слой 3—318
Мономолибдаты 3—298
Мононадфосфорная кислота 5—492
Мононатрийарсенат 3—374
Мононитроанилин 3—500
Мононитробензойная кислота 3—502
Мононитробензол 3—503
Мононитротолуолы 3—547
Мононуклеотиды — см. Нуклеотиды
Моносахариды 3—320; 5—300
Монотетраин — см. Двойные системы
Моноураты 5—348
Монофосфинозитиды 2—274
Монофторуксусная кислота 5—578
Монофторэтилен 5—584
Монохлорамин 5—700
Монохлоруксусная кислота 5—729
Монохлорэтилен 1—573
Моноэтаноламин 5—1026
Монтанит 5—54
Монтанный воск 5—324 — см. также Воски
Монтепонит 2—342
Монтмориллонит 1—968
Монурон 3—331; 5—547
Мора соль 2—37, 38
Морин 3—324
Моркит 3—813
Морфин 3—325; 1—117; 2—943
Морфолины 3—683
Морфольный распад 3—325
Морфотебаин 5—52
Моторное топливо 3—326
Моттрамит 1—524
Мочевая кислота 3—327
Мочевина 3—328, 245; 1—30, 80; 4—834
— соединения включения 4—952
Мощность дозы (в радиац. химии) 3—331
Моющее действие 3—332
Моющие средства 3—334
Мрамор 2—137, 371; 5—643
МСГ — см. Меланотропный гормон
Мутрол 5—621
Муковещества 3—338
Мукоитинсерная кислота 1—855
Муколиноид 3—338
Муконовая кислота 3—339
Мукополисахариды 3—339, 338
Мукопротеиды 3—340
Мукопротеины — см. Мукопротеиды
Муллит 2—536
Мульдера реакция 2—877
Мультиплетная теория катализа — см. Катализ гетерогенный
Мультиплетность 1—326
Мультиротация — см. Мутаротация
Муния 3—1013, 1019
Муравьиная кислота 3—340
— амид — см. Формамид
— соли — см. Формиаты
— фторангидрид — см. Формилфторид
— эфиры — см. Формиаты
Муравьиный альдегид — см. Формальдегид
Мурексид 3—342, 327
Мурексидная реакция 3—342, 327
Мускарин 3—342
Мускатокс 5—522
Мускафарин 5—683
Мусковит 1—162; 4—915
Мускон 1—1218; 3—343
Мускус 3—343; 1—1218
— амбровый 3—344
Мускус-кетон 3—344
Мускус-килол 3—344
Мусол 4—736
Мустерон 3—344
Мутаген 5—653
Мутагенез химический 5—653
Мутазы — см. Фосфомутазы
Мутаротация 3—344
Мутация 5—653
Муциновая кислота 4—753, 905
Мыла 3—345
Мыло сульфатное 3—347
Мылонафт 3—347
Мышьяк 3—348
— галогениды 3—351
— кислоты 3—351
— окислы 3—351
— сульфиды 3—352; 4—1107

— фосфид 5—477
Мышьяковая кислота 3—352
Мышьяковистый ангидрид 3—351
Мышьяковистый водород 3—353, 817
Мышьяковистый колчедан 3—348
Мышьяковистый никель 3—456
Мышьяковый ангидрид 3—352
Мышьяковые колчедан 3—348
Мышьякорганические соединения 3—353
Мьюлон 4—144
Мюний 5—1071
Мягчители 3—355; 4—50
Мятое масло перечное — см. Эфирные масла

Н

Набухание полимеров 3—357
Навидрекс 4—1096; 5—728
Навоз (удобрение) 5—332
Надизан 3—358
Надкислоты — см. Перекиси и гидроперекиси
Надперекиси 3—679, 934
Надсмольная вода 3—358
Надуксусная кислота 1—343
Надфосфорная кислота 5—492
Надромовые кислоты 5—742, 743
Найрит 5—709, 719
Найлон — см. Полиамидные волокна
Накв 4—1096; 5—728
Наклепанный металл 5—82
Наклес 5—727
Налеты на угле 4—30
Наллин 3—359
Налорфин 3—359
Намагниченность — см. Магнитные свойства
Наметкина перегруппировка — см. Камфеновые перегруппировки
Нандиния 1—421
Напалм 3—360; 2—77
Наполнители (для резин) 3—361
Напряжение на электролизере 5—941
— разложения 3—361; 5—927, 941
Напряжений ряд — см. Ряд напряжений
Напряжения теория 3—362
Нарколан 3—363
Наркотаты 3—363
Наркотин 3—363
Насадки 3—364
Насосы 3—920
— вакуумные 1—505
Настурап 4—465; 5—344
Насыщенный раствор — см. Растворимость
Натр едкий — см. Натрий, гидроокись
— технический, опробование 3—756
Натриевая селитра 3—245, 379
Натрий 3—367; 5—910
— азид 3—368
— амальгамы 3—369
— амид — см. Натрийамин
— арсенаты 3—374
— арсенит 3—374
— боргидрид 3—375
— бромат 1—469
— бромид 3—375
— вольфраматы 1—658, 659
— гидрид 3—375
— гидроокись 3—376, 756
— гидросульфит 3—377
— гипохлорит 3—377
— гипохлорит 5—717
— 2,6-дихлорфенолидофенолят 1—1180
— диэтилдитиокарбаминат 1—1190
— иодид 3—378
— карбид 3—369
— карбонаты 3—378
— кобальтинитрид 3—379
— кремнефторид 2—801
— метабора 3—982
— метаниобат 3—474
— метилдитиокарбамат 5—610
— нитрат 3—379, 245, 1—79
— нитрид 3—368
— нитрит 3—379
— нитрозопентагидроферриат — см. Натрий, нитропруссид
— нитропруссид 3—380
— парамолибдат 3—299
— пентобарбитал — см. Нембутал
— перекись 3—380
— перхлорат 5—712, 713
— пиросульфат — см. Натрий, сульфаты
— ренит 4—642
— родизонат 3—381; 5—47

— силикаты 3—381
— сульфаты 3—382
— сульфид 3—383; 4—1104
— сульфит 3—384
— танталаты 5—31
— тиосульфат 3—385
— фосфаты 3—385
— фосфид 5—476
— фосфиты 5—509
— фосфовольфрамат 3—386
— фторацетат 2—123
— фторид 3—386
— хлорат 5—715
— хлорид 3—387
— хлорит 5—706
— хроматы 5—758, 759
— 5-этил-5-(1-метилбутил)-барбитурат — см. Нембутал
Натрийамин 3—371, 368
Натрий-бутадиеновый каучук 3—371
Натрий — калий (эвтектич. сплав) 5—70
Натрийорганические соединения 3—373
Натровая известь 3—388
Натрон 4—947
Натронная известь — см. Натровая известь
Науманнит 4—779
Нафтазарин 3—388
Нафталевая кислота 3—389
Нафталин 3—389; 1—290; 2—386
— сульфокислоты 3—391
Нафталин-1,8-дикарбоновая кислота 3—389
α-и β-Нафталинкарбоновые кислоты — см. Нафтольные кислоты
Нафтамон 4—375
Нафтоновые кислоты 3—393
Нафтацен 3—393; 2—399
Нафтеноль 3—731
Нафены 3—395
— октановые числа 3—719
— химич. переработка 3—444
— цетановое число 5—823
Нафтиламин, сульфокислоты 3—396
1-Нафтиламин-4-сульфокислота 3—398
Нафтиламин 3—397
1,5-Нафтилендиизоцианат 2—207
1-Нафтилизонант 2—207
Нафтилкарбамат 4—772
1-Нафтил-N-метилкарбамат 4—772
α-Нафтилтиомочевина 2—123
Нафтиновая кислота 3—398
Нафтольные кислоты 3—398
Нафтол, сульфокислоты 3—399
Нафтол АС — см. Азотол А
Нафтол, метиловый эфир (Яра-яра) 1—1220 — см. также Неролин
Нафтолкарбоновые кислоты — см. Оксинафтольные кислоты
Нафтоловый желтый S 3—526
Нафтолы 3—400
Нафтостирил 3—402
β-Нафтохинолин 3—402
Нафтохиноны 3—402; 2—759; 5—683
Нашатырный спирт 1—199
Небензольные ароматические системы — см. Ароматические системы
Небурон 3—331
Невьянскит 2—326; 4—722
Негатив 3—404; 5—537
Негативный процесс — см. Фотография
Недоокись углерода 3—404
Незаменимые аминокислоты 3—405
Незаменимые жирные кислоты 3—406
Неионогенные вещества 1—666, 683; 3—336
Нейзильберы 3—71, 73
Нейраминидазы 3—406, 408
Нейраминные кислоты 3—407; 4—852
Нейрин 3—408
Нейтрализация метод анализа 5—892
Нейтрино 3—408; 1—429; 5—989
Нейтрогены 1—1083
Нейтрон 3—409; 2—201, 203; 5—1079
— облучение металлов 3—165
— дозы облучения 2—90
— защита от облучения 2—92
Нейтронграфия 3—409
Некаль ВХ 3—415
Немагон 3—415; 5—610
Нематоиды 3—415
Нембутал 3—415; 1—372
Ненасыщенные соединения — см. Непредельные соединения
Ненасыщенные углеводороды — см. Непредельные углеводороды
Ненасыщенный раствор — см. Растворимость
Неоабетиновая кислота 3—416; 2—587
Неоаймалин 1—82

Необратимые процессы, термодинамика 5—95
 Необратимые реакции 3—639 — см. также Обратимые реакции
 Неогексан 3—416; 4—285
 Неогидрин 4—348
 Неодикумарин 3—417
 Неодим — см. Лантаниды
 Неодим, сульфиды 4—1107
 Неозоны 3—417
 Неокупферрон 3—767
 Неолейкорит 5—403
 Неометимидин 1—239
 Неомидин 3—417
 Неон 3—418; 1—642; 2—266
 Неопентан 3—418; 2—165; 4—285
 Неопределенностей соотношения 2—508
 Неопрен — см. Хлоропреновый каучук
 Неорганическая химия 3—419; 5—666
 Неорганические соединения, номенклатура 3—564
 Нео-синефрин 3—103
 Неостибозан 4—377
 Неостигмин 4—342
 Неотебен 5—293
 Неотран 1—83
 Неотропин 1—188
 Непредельные соединения 3—425
 — нитрование 3—507
 Непредельные углеводороды 3—425
 — химич. переработка 3—440
 Непрерывности принцип — см. Физико-химический анализ
 Нептуний 5—241 — см. также Актиниды
 Нептуний, сульфид 4—1107
 — радиоактивный ряд 4—475
 Нерадол 5—465
 Нераль 5—886
 Нервон 3—426; 5—820
 Нервоновая кислота 5—820
 Нержавеющая сталь — см. Железо, сплавы
 Нернста принцип — см. Третий закон термодинамики
 Нернста уравнение 3—426; 5—932
 Нерол 3—427
 Неролин 3—427
 Несменяемая реакция 3—428
 Несменяева-Борисова правило 4—1056
 Несслера реактив 3—429
 Нетаниды 1—1213
 Неупругое рассеяние частиц 5—1079
 Нефа реакция 3—429
 Нефелин 1—148, 162
 Нефелометрия 3—430; 5—542, 892
 Нефтепродукты 3—432
 — ароматизация 1—286
 — вязкость 1—722
 — дегидрогенизация 1—1038
 — дезалкилирование 1—1044
 — ингибиторы окисления 2—234
 — окисление 3—664
 — очистка 3—832
 Нефтепродукты порошкообразные, опробование 3—755
 Нефтехимический синтез 3—437
 Нефть 3—446
 — демумлирование 1—1080
 — перегонка 3—912
 Нефтяное масло ароматизированное 5—69
 Нефтяной кокс 2—633
 Нефтяные смолы 4—935
 Нециновые кислоты 4—33
 Нецины 4—33
 Ниацин 3—472
 Нигрозины 3—455
 Низкотемпературный синтез 5—673
 Никелевые руды окисленные 3—456
 Никелевые стали 2—27
 Никелевый купорос 3—469
 Никелецен 5—806
 Никелин 3—133
 Никелон 1—394
 Никель 3—455, 133; 5—49, 641
 — галогениды 3—461
 — гидрид 3—457
 — гидроокиси 3—466
 — диэтилдитиофосфат 1—1190; 3—462
 — карбид 3—458
 — карбонат 3—463
 — карбонил 3—463
 — комплексные соединения 3—464
 — нитрат 3—466
 — нитрид 3—458
 — окислы 3—466
 — селениды 3—458
 — силицид 4—868
 — сплавы 3—467; 2—15; 5—641
 — сульфат 3—469

— сульфиды 3—470
 — теллуриды 3—458
 — тетракарбонил 1—247
 — фосфиды 3—458; 5—476
 Никель Реней 3—461
 Никель-арсенидные фазы 3—145
 Никетамид 2—714
 Никодин 3—471
 Никотин 3—471; 1—116
 Никотинамид 1—167, 246
 Никотинамидаденидинуклеотидфосфат 2—622
 Никотинамидаденидинуклеотид 2—622, 909
 Никотинамид-метилтрансфераза 3—198
 Никотинамиднуклеотидные коферменты 3—472, 658
 Никотиновая кислота 3—472
 — амид 3—473
 — диэтиламид 2—715
 Никотиновая кислота-N-оксиметил-амид — см. Никодин
 Нимоник 2—45; 3—468
 Нингидрин 3—473
 Нингидриновая реакция 3—474
 Ниобаты 3—474, 477
 Ниобиевая кислота — см. Ниобий, гидроксид
 Ниобий 3—475, 137; 4—600; 5—21, 641
 — взаимодействие с водородом 3—478
 — галогениды 3—482
 — гидрид 3—479
 — гидроокись 3—477
 — двуокись 3—478
 — карбид 2—425; 3—480
 — нитрид 3—479
 — окись 3—477
 — пятиокись 3—478
 — силициды 4—868
 — сплавы 3—485; 5—641
 — сульфид 4—1105
 — фосфид 5—476
 Ниобий — азот (система) 3—479
 Ниобий-кислород (система) 3—477
 Ниобий-углерод (система) 3—479
 Ниоксим 5—841
 Ниренштейна реакция 3—486
 Нистатин 3—487
 Нитрагин 5—333
 Нитралетте 3—488
 2-Нитраминопиридин 3—499
 Нитрамины — см. N-Нитраминосоединения
 Нитранол 3—488; 2—946
 Нитратные удобрения 1—79
 Нитраты металлов 3—488
 — органические 3—489, 555
 Нитридные огнеупоры 3—647
 Нитридные покрытия 3—494
 Нитриды 3—490; 1—69
 Нитрильные соли 3—494
 Нитрилы карбоновых кислот 3—494
 — α-оксикислот 5—825
 Нитрильный каучук — см. Бутадиен-нитрильный каучук
 Нитриты металлов 3—497
 — органические 3—498
 N-Нитроаминсоединения 3—499
 Нитроанилины 3—500
 5-Нитроантрахиноновая кислота 1—264
 Нитроантрахиноны 3—501
 Нитробензойные кислоты 3—502
 Нитробензол 3—503, 512; 4—511
 4'-Нитробензол-1' 4—1099
 Нитробутан 3—535
 Нитробутанол 3—545
 Нитрование органических соединений 3—505
 1-Нитрогексан 3—535
 Нитроглицерин 3—555
 Нитроглицерин 3—514, 555, 556; 2—946
 Нитроглицериновые ВВ. 1—206
 Нитрогуанилазид 1—56
 Нитродигликоль 1—1191
 Нитрозирование 3—516
 N-Нитрозоамин 3—516
 Нитрозобензол 3—517
 n-Нитрозодинитрометиланилин 3—518
 N-Нитрозодинитрометиланилин 3—518
 Нитрозокаучук 4—607
 Нитрозоокрасители 3—519; 5—683
 Нитрозоометилмочевина 3—519
 Нитрозоометилуретан 3—520
 β-Нитрозо-α-нафтол 3—521
 α-Нитрозо-β-нафтол 3—520
 Нитрозоосоединения 3—521
 Нитрозо-R-соль 3—521
 n-Нитрозофенол 3—524
 Нитроизобутан 3—535
 2-Нитроиндадион 3—524

Нитроокрасители 3—525
 Нитроолигидрин 1—929
 Нитроманнит 3—555
 Нитрометан 3—526, 535; 4—509
 2-Нитро-2-метил-1, 3-пропандиол 3—546
 2-Нитро-2-метилпропанол-1 3—545
 Нитрометр 1—659
 Нитромин 2—402
 Нитромускусы 3—343
 Нитрон 3—528
 — перренат 4—641
 Нитрон — см. Полиакриловые волокна
 Нитронафталины 3—528
 Нитроний-ион 3—529
 Нитроновые кислоты 3—530
 Нитроны 3—532
 2-Нитро-2-оксиметил-1,3-пропандиол 3—546
 Нитроолефины 3—540, 541
 Нитропарафины 1—774 — см. также Нитросоединения алифатические
 1-Нитропентан 3—535
 Нитропентон 2—946
 Нитропропан 3—534, 535; 4—509
 2-Нитро-1,3-пропандиол 3—546
 2-Нитро-2-этил-1,3-пропандиол 3—546
 Нитропропанол 3—545
 Нитропропен 3—541
 Нитросоединения алифатические 3—535
 — ароматические 3—541
 Нитросорбид 3—545
 Нитроспирты алифатические 3—545
 ω-Нитростирол 3—541
 ω-Нитротолуол 5—391
 Нитротолуолы 3—546
 Нитрофен 1—1128
 1-n-Нитрофенил-3-метил-4-нитропиразолон-5 3—1031
 Нитрофенолы 5—548
 Нитроформ 3—549, 535
 Нитрофос 3—245
 Нитрофоска 3—245
 Нитрофуразон 5—617
 Нитрофуран 5—617
 Нитрофурантоин 5—614
 5-Нитрофурфурилиденсемикарбазон 5—617
 Нитрохлорбензолы 3—549
 Нитрохлороформ 5—278
 Нитроцеллюлоза 3—551; 5—798
 Нитроциклогексан 3—552
 Нитроэтан 3—558, 535; 4—509
 2-Нитроэтанол 3—545
 Нитрозилден 3—554, 541
 β-Нитрозилнитрат 5—1031
 β-Нитрозилловый спирт 5—1031
 Нитроэферы 3—555
 Нихром 2—15
 Нобелий 1—106
 Новаин 2—452
 Новарселол — см. Сальварсана препараты
 Новил 4—136
 Новобионин 3—556
 Новокаин 3—557; 2—944
 Новокаиамид 3—558
 Новолаки 4—937, 941; 5—402
 Новометиленовый голубой 5—138
 «Новые атомы» 5—1070
 Новые изотопы и элементы, поиски 5—1073
 Новэмбихин 3—558; 2—402, 948
 Номенклатура и классификация ферментов 3—559
 — комплексных соединений 3—567 — см. также Комплексные соединения
 — неорганических соединений 3—564
 — органических соединений 3—569
 Нопадекановая кислота 1—709
 Нонан 3—578; 4—285
 Нонаналь 3—578
 Нонановая кислота 3—876
 Нонанол-1 3—578
 Нонанолид-4,1 3—579
 Нонилакрилат 1—88
 Нонилловый альдегид 3—578
 Нонилловый спирт 3—578; 1—1220
 Нониллактон 3—579; 5—142
 Нонозы 3—579, 320
 Нонулозаминовые кислоты — см. Нейраминовые кислоты
 Нопинен 3—1040
 Нор (приставка) 3—579
 Норадреналин 3—580; 2—945
 Норвалин 3—580; 1—180
 19-Норгидрокортизон 3—587
 Нордигидрогваретовая кислота 3—581; 1—251

Норкамфара 4—504
 Норкаран 3—581
 19-Норкортизон 3—587
 19-Норкортикостерон 3—587
 Норлеворин 3—580
 Норлейцин 3—581; 1—180
 Норлобеланин 2—992
 Норлобеланин 2—992
 Нормальное давление 3—582
 Нормальность раствора 3—582; 2—708
 Нормальные элементы 3—582
 Нормальный потенциал 3—583; 4—728
 Нормана реактив 1—569
 19-Норпрогестерон 3—587
 Норстероиды 3—586
 Норсульфазол 3—588; 4—1094; 5—140
 19-Нортестостерон 3—587
 — фенилпропионат 3—587
 — циклопентилпропионат 3—587
 19-Нор-4-хлортестостерон, ацетат 3—587
 Носители в катализе 3—589; 2—470, 484
 — в радиохимии 3—589
 Нотатин 3—590
 Нуван 5—522
 Нуклеазы 3—590
 Нуклеиновые кислоты 3—591; 1—58
 Нуклеогистоны 3—605
 Нуклеозиды 3—601
 Нуклеозидомонофосфорные кислоты 3—610
 Нуклеозидполифосфорные кислоты 3—613
 Нуклеозидфосфорилазы 3—601
 Нуклеозиды 3—602
 Нуклеопротамины 3—605
 Нуклеопротеиды 3—605
 Нуклеотиды 3—607
 Нуклеотидилтрансферазы 3—607
 Нуклеотиды 3—609
 Нуклеофильные реагенты 3—615, 675
 Нуклоны 3—616, 409
 Нулевая энергия 3—617; 2—516
 Нуткатин 1—243
 Нутриахоловая кислота 2—49
 Нутч-фильтр — см. Фильтрация
 Ньюель 5—67

O

Обепин 3—619; 1—232; 1220
 Обермейера реакция 2—247
 Обескремнивание воды 1—617
 Обессоливание воды 1—618
 Обесфеноливание сточных вод — см. Воды сточные
 Обесфторенный фосфат — см. Фосфаты кормовые, Фосфорные удобрения
 Обижат 4—9
 Обмен веществ 3—619; 1—435; 5—834
 Обменная энергия 2—522
 Обменное взаимодействие 3—627; 2—522
 Обогащение полезных ископаемых 3—629; 4—602; 5—455
 Оборудование под давлением, техника безопасности 5—435
 Обработка результатов анализа (графическая) 3—635
 Обратимые реакции 3—639
 «Объединенного атома» метод 2—532
 Объемная доля 2—707
 Объемный анализ 3—640; 2—641
 Объемных отношений закон 3—640
 Овокол 5—1056
 Овомукоид 3—640
 Овотирин 1—599
 Овотран 1—83; 5—1056
 Огнеопасные вещества 3—640
 — техника безопасности 5—135
 Огнепробный шнур 3—641
 Огнеупорные материалы 3—642
 Огнеупорные легковоспал 5—67
 Однокомпонентные системы 3—652; 5—428
 Ожижение газов — см. Охлаждение
 Озавоны 3—653; 1—1129
 Озгениты 5—877
 Озокерит 3—653
 Озон 3—654
 Озонаторы 3—656
 Озониды — см. Перекиси и перекисные соединения
 Озотетразин 5—116
 Ойазин 3—1052
 Окисление биологическое 3—657
 — металлов 3—165

— нефтепродуктов 3—664
 — органических соединений 3—667
 Окисление-восстановление 3—673
 Окисления степень — см. Окисление-восстановление
 Окисления-восстановления методы в аналитич. химии 3—675
 Окислительно-восстановительные индикаторы 2—251
 Окислительно-восстановительный потенциал — см. Нормальный потенциал, Электродный потенциал
 Окислительное фосфорилирование 3—660; 5—506
 Окислы 3—679
 — гидратация 1—893
 Окись 3—679
 — мезитила 3—680, 104
 Оккловия 3—681; 1—19
 Окраска перлов 4—28
 — пламени 4—29
 Окраски, закрепление 2—78
 Оксалил 3—681
 Оксалин 1—57
 Оксиановые красители 3—681
 Оксианы 3—682
 Оксианолы 3—683
 Оксиалы 3—685
 Оксалаты 3—686
 — произведение растворимости 4—343
 N, N'-Оксалимочевина 3—856
 Оксалилхлорид 3—687
 Оксалуриновая кислота 5—357
 Оксальацетат-транс-ацетаза 2—691
 Оксамид 3—688
 Оксамидин 5—857
 Оксантрол 3—688
 Оксантрон 3—688
 Оксафенамид 3—689
 Оксиаллин 3—879, 885
 1,3-Оксиальдегиды — см. Альдоли
 Оксиальдегиды 3—689
 2-Окси-6-аминопиридин 5—882
 6-Окси-2-аминопуридин 1—1012
 5-Окси-3-β-аминоэтилиндол 4—834
 Оксиамины — см. Аминоспирты
 α-Оксиамины — см. Альдегидаммианы
 Оксианилины 1—194
 Оксиантрахиноновые красители 3—691
 2-Оксиантрацен-3-карбоновая кислота 1—271
 1-, 2- и 9-Оксиантрацены 1—272
 Оксианетон 3—692
 Оксианетофеноны 3—693
 О-Оксибензальдегид 4—735
 О-Оксибензальдегидный спирт 4—733
 n-Оксибензилпенициллин 3—879
 О-Оксибензойная кислота 4—734
 Оксибензол — см. Фенол
 Оксибензохинон 5—683
 Оксибемоглобин — см. Гемоглобины
 Оксигенация 1—837
 Оксидазы 3—694
 1-Оксидекан 1—1078
 5-Окси-2,6-диаминогексановая кислота 3—699
 2-Оксидифенил 1—366
 Оксидоредуктазы 3—694, 559, 658; 5—453
 Оксиды — см. Окислы
 3-Оксииндол — β-D-гликозид 2—246
 β-(5-Оксииндол-3)-аланин 3—710
 Оксикетоны 3—689
 Оксикислоты 3—697
 — пириды 3—1076
 α-Оксикислоты, нитрилы 5—825
 Оксикислоты дикарбоновые 1—928
 — монокарбоновые 1—928
 19-Оксикортикостерон 2—732
 Оксизивин 3—699
 Оксиклиники 3—700
 Оксималеиновая кислота 1—138; 5—907
 Оксимеркур-о-нитрофенол 1—367
 2-Окси-5-метилазобензол-4'-сульфо-кислота 5—877
 О-Оксиметилбензойная кислота, азид 1—56
 3-Окси-1-метил-4-изопропилбензол 5—148
 Оксиметилфосфиновая кислота — см. Фосфоновые кислоты
 Оксиметилфосфоновая кислота — см. Фосфоновые кислоты
 1-Окси-2-метоксибензол — см. Гвая-кол
 Оксимирирование — см. Оксимы
 Оксимидин 3—316, 863
 Оксимы 3—700
 Оксин 3—711

2-Оксинафталин-(1-азо-2)-нафталин-1-сульфокислота 5—47
 Оксинафталины — см. Нафтолы
 Оксинафтольные кислоты 3—702
 5-Окси-1,4-нафтохинон 5—1063
 Оксиндол 3—703
 Оксинервон 5—820
 Оксинервоная кислота 5—820
 1-Оксинонан 3—578
 α-Оксипентадекановая кислота 5—61
 Оксипиразол 3—1047
 Оксипиридин 3—705
 4-Оксипиридин-2-карбоновая кислота 3—707
 Оксипролин 3—707
 1-Оксипропан 4—357, 509
 γ-Оксипропилбензол 1—912
 β-Оксипропионовая кислота 1—887
 α-Оксипропионовая кислота 3—309
 6-Оксипуридин 1—945
 Оксиран 5—1032
 2-Окси-5-сульфобензойная кислота 4—1119
 Окситетрациклин 3—708
 3-Окситонафтен 3—708
 Окситонин 3—709
 5-Окситриптами — см. Серотонин
 5-Окситриптофан 3—710
 Окситрифенилметановые красители 5—254
 Оксиуксусная кислота 1—961
 Оксиуксусный альдегид 1—961
 α-Оксиундекан 5—342
 4-Оксифенилсалициламид 3—689
 Оксифенилуксусная кислота 3—237
 Оксиферы 5—422
 Оксифторониобензойная кислота 3—483
 Оксифумаровая кислота 1—138; 5—907
 8-Оксихинальдин 3—710
 2-Оксихинолин — см. Карбостирил
 8-Оксихинолин 3—711
 γ-Окси-α-хинолинкарбоновая кислота 2—569
 Оксихинон 5—837
 1-Окси-2-хлорэтан 5—1042
 Оксикеллюлоза 5—792
 Оксикиклобутан 5—839
 Оксикиклогексан 5—843
 Оксикиклогептан 5—845
 Оксикиклопентан 5—851
 3-Окси-η-цимол 5—148
 Оксиянтарная кислота 5—1067
 α-Оксоглутаровая кислота 2—552
 Оксокарбоновые кислоты 1—137
 Оксоль 3—729
 Оксоль-смесь 3—729
 Оксониевые соединения 3—718
 Оксопираволдин 3—1046
 Оксопираны 4—21
 Оксосинтез 3—715; 1—139
 16-Оксоспартеин 1—337
 Октагидринден 1—902
 Октадекановая кислота 4—1026
 Октадецен-1 5—1037
 транс-Октадецен-9-овая кислота 5—922
 цис-9-Октадецен-1 3—723
 Октадецилоцианат 2—207
 Октаметил — см. Фосфорорганические инсектициды
 Октаметилден 5—848
 Октан 3—717; 4—285
 Октаналь 2—414; 3—720
 Октановая кислота 2—414
 Октановое число 3—718
 Октанол-1,1-оксиктан 3—721
 Октафторизобутилен 3—988
 Октен-1 5—1037
 Октилакрилат 1—88
 Октиловый альдегид 3—720
 Октиловый спирт 3—721
 Октонген 3—721
 Октоты 3—721, 320
 Октотоллин 3—721
 Октоты — см. Октоты
 Октотрол 3—721
 Олеанан 4—743
 Олеандомидин 3—722
 Олеандрин 1—959
 D-Олеандрава 1—959
 Олеаноловая кислота 4—744
 Олеиловый спирт 3—723
 Олеиновая кислота 3—724; 1—709, 904
 Олеокризин 2—828
 Олеум 4—817, 824
 Олефины — см. Этиленовые углеводороды — получение 1—773
 Оливин 2—1009
 Оливковое масло — см. Жиры растительные
 Оливомидин 3—724

Пенопласты 3—886; 5—67
 Пенополивинилхлорид 3—887
 Пенополиэтилен 3—887
 Пенополиуретаны 3—887; 4—215
 Пеностекло 4—1033
 Пенспек 3—879
 Пентадекановая кислота 1—709
 Пентадеканол-1,15 3—343; 5—142
 1,3-Пентадиен 3—1043
 Пентадан 3—888
 Пентаметилен 5—850
 Пентаметилендиамин 2—341
 Пентаметилендикарбоновая кислота 3—1034
 Пентаметиленмин 3—1042
 Пентаметиленкарбоновая кислота 5—850
 Пентаметилэтан 5—268
 Пентамин 3—889
 Пентан 3—889; 439; 4—285, 509
 — октановое число 3—719
 Пентанал 1—519
 Пентадион-2,4 1—344
 Пентанол-2 — см. Амилловые спирты
 Пентанолы 1—171
 Пентанон-4-ал-1 2—936
 2,3', 4,4', 6-Пентаоксибензофенон 2—1032
 3', 5', 7', 2', 4'-Пентаоксифлавон 3—824
 Пентафены кислоты 3—896
 Пентафен 3—117
 Пентафенилфосфор 3—890
 Пентахлорнитробензол 5—611
 Пентаэритрит 3—890, 254
 Пентаэритриттетранитрат 5—119, 1019
 Пентен-1, октановое число 3—719
 2-Пентенилпенициллин 3—879
 Пентены 1—168; 5—1037
 Пентиты 3—254, 896
 Пентландит 3—133, 456
 Пентозаны 3—891; 1—835
 Пентозиды 1—956
 Пентозный цикл 3—892; 5—231, 240
 Пентозофосфатный цикл 3—663, см. также Пентозный цикл
 Пентозы 3—895, 320; 5—300
 Пентоксил 3—896
 Пентолы 3—731
 Пентолит 5—120
 Пентон 3—896
 Пентоновые кислоты 3—897, 896
 Пентотал 5—164
эритро-Пентулоза 4—676
 Пентуоновые кислоты 3—896; 5—385
 Пены 3—897; 5—1002
 Песин 3—900; 5—417
 Пептидазы — см. Пептидгидролазы
 Пептидгидролазы 3—901
 Пептидная связь 3—903
 Пептидные гормоны 1—996
 Пептид-пептидгидролазы 3—901
 Пептиды 3—904
 Пептизаторы 3—907
 Пептизация 3—907; 1—827
 Пептоны 1—388
 Пер (приставка) 3—907
 Пербораты — см. Пероксоболаты
 Пербуан С 5—719
 Первинин 3—907
 Первый закон термодинамики 3—908; 5—94
 Пергидрокомплексы 3—936
 Пергидронафталин 1—1054
 Переамидирование 3—911
 Переаминирование 3—910, 622
 Перегонка — см. Дистилляция
 Перегонка нефти 3—912
 Перегруппировки
 — аллильная 3—915
 — Амадори 1—162
 — Бекмана 1—381
 — бензидиновая 1—392
 — бензильная 1—398
 — Валлаха 1—520, 63
 — Демьянова 1—1059, 1045; 4—529
 — дифениловая — см. Перегруппировка бензидиновая
 — камфеновые 2—392
 — Клайзена 2—589
 — Копа 2—712
 — Лосеня 2—993
 — Наметкина — см. Перегруппировки камфеновые
 — Ортона 3—782
 — пинаколиновая 3—1035; 2—392; 4—530
 — полубензидиновая — см. Перегруппировка семидиновая

— ретропинаколиновая 3—1035; 2—392
 — семигидробензоиновая 4—791
 — семидиновая 4—787
 — семипинаколиновая 4—791
 — Смайла 4—921
 — Соммле 4—969
 — Стивенса 4—1066
 — Фаворского 5—369
 — Фриса 5—567
 — Чепмена 5—893
 Передача энергии линейная 3—919
 Перекачивание жидкостей 3—920
 Перекисы 3—679
 — диалюлов 3—930
 — неорганические 3—932
 — органические 3—926; 1—344
 — элементоорганические 3—931
 Перекисная теория Баха—Энглера 3—937, 667
 Перекисные соединения неорганические 3—932
 Перекисный эффект 3—937
 Переметилирование 3—939
 Перемешивание 3—939
 Перенапряжение 3—944
 Перенос энергии (на молекулярном уровне) 3—945
 Пересульфирование 3—949
 Пересыщенный раствор — см. Растворимость
 Пересульфирование 3—949
 Переходного состояния метод 3—950
 Переходные состояния 3—958, 951
 Переходные элементы 3—958
 Перетерификация 3—959
 Пери 3—959
 Периклас 2—1023
 Периклазовые огнеупоры 3—645
 Периклаво-шпинелидные огнеупоры 3—646, 647
 Периллен 3—960
 Перилловое масло — см. Жиры растительные
 Период полураспада — см. Полураспада период
 Периодическая система элементов Менделеева 3—960; 1—316, 319; 5—665
 Периодический закон Менделеева — см. Периодическая система элементов Менделеева
 Перитектика — см. Двойные системы
 Перкиан 4—946
 Перкарбонаты — см. Пероксокарбонаты
 Перкина реакция 3—977
 Перкислоты 3—930
 Перлит 2—21
 Перлит-битумные изделия 5—67
 Перлитовая пудра 5—67
 Перлитовый песок вспученный 5—67
 Перлитовый порошок 5—67
 Перлит-керамические материалы 5—67
 Перлит-цементные материалы 5—67
 Перлон 4—125
 Перлон Т 4—125
 Перманганатметрия 3—980; 5—892
 Перманганаты 3—22, 980, 16
 Пермутиты 3—981; 2—300
 Перноктон 1—372
 Перовскит 2—540; 5—177
 Пероксигидраты 3—936
 Пероксидазы 3—981
 Пероксидный эффект — см. Перекисный эффект
 Пероксоболаты 3—982
 Пероксогруппа 3—932
 Пероксокарбонаты 3—983
 Пероксокислоты 3—935
 Пероксокомплексы 3—936
 Пероксосерные кислоты 3—984
 Пероксосульфаты 3—984
 Пероксотитановая кислота 5—181
 Пероксофосфаты 3—984
 Перренаты 4—641
 Перседон 5—124
 Персидская красная 3—1019
 Персиковое масло — см. Жиры растительные
 Персоль 3—983
 Перспекс 4—191
 Персульфаты 5—976, см. также Пероксо-сульфаты и Аммоний, персульфат
 Пертехнаты 5—129
 Перфосфаты — см. Пероксофосфаты
 Перфторалканы — см. Фторалифатические соединения
 Перфторалкилмагнийгалогенид — см. Фторалифатические соединения
 Перфторальдегиды 5—598
 Перфторароматические соединения 5—596

Перфторацилены — см. Фторалифатические соединения
 Перфторацион 3—985
 Перфторацилазиды 5—603
 Перфторбензол 3—986; 5—596
 Перфторбутадие-1,3, 3—987
 Перфторвинилхлорид 5—277
 Перфтордиметилкетон 3—985
 Перфторизобутиллен 3—988
 Перфторизоцианаты 5—603
 Перфторкарбоновые кислоты — см. Фтор-алифатические соединения
 Перфторкетены 5—599
 Перфторкетоны 5—598
 Перфторнитроалканы 5—602
 Перфторокислы 5—600
 Перфторолефины — см. Фторалифатические соединения
 Перфторпропен 3—988
 Перфторпропилен 3—988
 Перфторуглеводороды 5—592
 Перфторциклопарафины 5—595
 Перфторфены 5—600
 Перхлораты 3—989; 5—710, 696, 712, 976
 Перхлорбензол 1—818
 Перхлорбутадие-3—990
 Перхлордвинил 3—990
 Перхлорметан 5—313
 Перхлорфторид 5—583
 Перхлорциклопентадиен 3—990
 Перхлорэтан 1—819
 Песок, опробование 3—755
 Пестицидные препараты 3—991
 Пестициды 3—993; 5—609
 Песток 2—277
 Петалит 2—977; 3—137
 Петрова контакт 4—1114
 Петролатум 3—993
 Петролейный эфир 3—994
 Петунидин 1—260
 Петцит 3—137
 Пехмана конденсация 3—994
 Пече 4—149
 Печатание текстильных материалов 3—996
 Печатные краски 3—1001
 Печи для обжига огнеупоров 3—649
 — металлургические 4—16; 5—950
 — стекловаренные 4—1034
 — технологические 3—1003
 Пивазин 3—1044
 Пивалиновая кислота 1—517
 Пиваль 2—123
 Пигмент голубой фталоцианиновый 5—571
 Пигмент желтовато-голубой фталоцианиновый Ф. 5—571
 Пигмент зеленый фталоцианиновый 5—571
 Пигменты 3—1011; 2—747, 749, 867
 — опробование 3—755
 Пигменты белые 3—1026
 — биологические 3—1025; 5—761
 — «дневные» флуоресцентные 5—461
 — железоокисные 3—1026
 — желчные 2—50, 761; 3—1025
 — кадмиевые 3—1026
 — керамические 2—542
 — органические — см. Красители синтетические
 Пикелевание 1—1211
 Пиколиновая кислота — см. Пиридин-карбоновые кислоты
 Пиколины 3—1057, см. также Метилпиридины
 Пи-комплексы 3—1026
 Пикрамид 3—1029, 500
 Пикраминавая кислота 3—1030
 Пикраты 5—262
 Пикрилхлорид 3—1030
 Пикриновая кислота 3—526; см. также Тринитрофенол
 Пикролоновая кислота 3—1031
 Пикта—Шпенгера реакция 3—1032
 Пилокарпин 3—1033; 1—118
 Пилоты реакция 3—1034
 Пимантрен 2—588
 Пимарицин 1—239
 Пимаровые кислоты 2—587
 Пимелинкетон 5—843
 Пимелиновая кислота 3—1034
 Пинаколин 3—1035
 Пинаколиновая перегруппировка 3—1035; 2—392; 4—530
 Пинаконы 3—1037
 Пинакриптол желтый 1—1065
 — зеленый 1—1065
 Пинан 3—1039
 Пинены 3—1039
 Пинит 2—273

Пиноцианол 4—797
 Пион 5—989
 Пиоцианин 3—1041; 119; 2—761
 Пиоцианин, соль 3—119
 Пиперолины — см. Метилпиперидины
 Пипенгидрохлорид 1—457
 Пиперазин 3—1041; 1—58; 4—377
 1- α -Пиперидил- β -пиперидин 1—217
 Пиперидин 3—1042
 α -Пиперидин 2—906
 Пиперилен 3—1043
 Пиперин 3—1044
 Пиперонал 3—1044; 1—832
 Пипероналацетон 1—833
 Пиперонилбутуоксид 4—878
 Пиперониловая кислота 1—833
 Пиперонилциклонон 4—878
 Пиразин 3—1044; 1—57
 Пиразол 3—1045
 Пиразолидин — см. Пиразолин
 Пиразолидон 3—1046
 Пиразолин 3—1046
 Пиразолон 3—1047
 Пиразолонные красители 3—1049; 1048
 Пирамидон 3—1050
 Пирамин 5—696
 Пираи 3—1050
 Пиранозиды 1—956
 Пирантрон 4—219
 Пираргирит 4—811
 Пирен 3—1051; 2—386, 399
 Пиретрины 3—1051
 Пиретрум 3—1052
 Пиридазин 3—1052; 1—57
 3-Пиридилмеркуретат 1—367
 3-Пиридилмеркурхлорид 1—367
 Пиридин 3—1053; 1—116, 187; 2—386; 4—511
 β -Пиридинкарбоновая кислота — см. Никотиновая кислота
 Пиридинкарбоновые кислоты 3—1055, 196
 Пиридиннуклеотидные коферменты 3—472
 Пиридиннуклеотиды 3—1057
 Пиридиновые основания 3—1057
 Пиридин-3-сульфонокислота 1—246; 3—473
 Пиридий 1—188
 Пиридоксальевые ферменты 3—1058
 Пиридоксаль 3—1060
 Пиридоксалькиназа 5—481
 Пиридоксаль-5-фосфат 3—1059
 Пиридоксамин 3—1060
 Пиридоксин 2—1060; 1—246
 Пиридоксол 3—1060
 Пиридолы 3—705
 Пиридолаты 3—705
 Пиридоны 3—1061; 705
 Пиридрол 2—944
 Пирилен 3—1061
 Пирилевые соли 3—1061
 Пирималь 4—1092
 Пириметамин 4—380; 5—705
 Пиримидин 3—1063; 1—57
 2,6-Пиримидиндион 5—356
 Пиримидиновые основания 3—1063
 Пирит 2—38; 4—798
 Пиритамин 1—246
 Пириты, обжиг 4—406
 Пиро (приставка) 3—1065
 Пиробензол 3—1065
 Пиробитумы 1—438
 Пировиноградная кислота 3—1065; 1—137
 — альдегид — см. Метилглиоксаль
 Пировиноградный спирт 3—692
 Пирогалловая кислота 3—1067
 Пирогаллол 3—1067; 4—395; 5—396
 Пирогенные процессы — см. Пиролиз, Термическая переработка топлива
 Пирокатехин 3—1068; 4—395; 5—396
 Пироколлоид 3—551
 Пирокремневая кислота 2—820
 Пироксилан — см. Нитроцеллюлоза
 Пироксидный порошок 3—552
 Пироксоний, соли — см. Пирилевые соли
 Пирол 3—1069
 — древесины 2—952
 Пиролозин 3—14, 20, 133
 Пиромеллитовая кислота 1—413
 Пирометаллургия 4—9
 Пиронафт 2—546
 α , α' -(γ -Пирон)-дикарбоновая кислота 5—622
 Пироны 4—21
 Пироплазмидные препараты 4—28
 Пиросерная кислота 4—817
 Пиротехническая кислота 4—24
 Пиротехника 4—25

Пироугольная кислота 5—330
 Пирофос 4—26; 2—945; 5—524
 Пирофосфатазы 4—27
 Пирофосфат-фосфогидролаза 4—27
 Пирофосфокиназы 2—558
 Пирофосфориллазы — см. Нуклеотидил-трансферазы
 Пирофосфорилхлорид 5—498
 Пирофосфористая кислота 5—509
 Пирофосфорная кислота 5—519
 — тетраэтиловый эфир — см. Тетраэтил-пирофосфат
 Пирофосфотрансферазы 5—531
 Пирохимический анализ 4—28
 Пироксид 3—137, 476
 Пироксидное вещество 2—861
 Пиррол 4—30
 — производные 2—761
 Пирролидин 4—32
 α -Пирролидинкарбоновая кислота 4—347
 Пирролидон 2—906
 Пирролизидин 1—118
 Пирролизидиновые алкалоиды 4—33
 Пирролин 4—34
 Пиррол-калий 4—34
 Пируваткиназа 5—416, 481
 Пирувиновая кислота 3—1065
 Пи-связь 4—854, 979; 1—1021; 5—631
 Питатели 4—85
 Плавиновая кислота 5—586
 Плавиновый шпат 5—572
 Плавка 4—11
 Плавление 4—38; 5—41
 Плазма (в физике) 4—40; 5—106
 Плазма, химия 5—674
 Плазмалогены 5—474
 Плазмин 4—43
 Плазминоген 4—43
 Плазмохин 4—43
 Плазмодид 4—44
 Плаквенил 4—379
 Пламя 1—993
 Планка постоянная 4—44
 Планка постулат 4—44; 5—249
 Пластбетон 4—943
 Пластикат 4—148
 Пластикация 4—45 — см. также Ре-вина
 Пластики белковые 4—45
 — битумные 4—46
 — карбамидные — см. Аминопласты
 — слоистые 4—910
 Пластификаторы 4—49 — см. также Мяг-чители
 Пластификация полимеров 4—50
 Пластические массы 4—52; 5—401
 — переработка 4—53
 — прочность, временная зависимость 3—223
 Пластичность 4—67; 1—40; 3—163, 207
 Пластичные смазки 4—69, 920
 Пластожка 2—628
 Пластмассовые защитные покрытия 2—99
 Пластобетон 1—429
 Платина 4—73, 79
 — бромиды 4—75
 — дицианид 4—75
 — иодиды 4—75
 — комплексные соединения 4—81
 — окислы 4—74
 — силицид 4—75
 — сульфат 4—75
 — сульфиды 4—75
 — фториды 4—74
 — хлориды 4—74
 Платина палладистая 3—845; 4—73
 — как катализатор 4—76
 Платиноорганические соединения 4—77
 Платинион 4—33
 Платинит 2—27
 Платиновые металлы 4—78
 Платифиллин 4—86
 Платформинг 4—87, 682
 Плексиглас 4—191
 Пленки фотографические — см. Фотогра-фические светочувствительные мате-риалы
 Пленкообразующие вещества 4—87
 Пленкоизм 2—863
 Плотномеры 1—1061; 4—320
 Плотность, измерение 1—1061; 4—320
 Плотность тока 5—942
 Плутоний 4—90, 478, 492; 5—241
 — сульфид 4—1107
 — фосфид 5—476
 Плюмбаты 4—761
 Плюмбиты 4—761
 Плюмбон ПИРА 4—1099
 Пневматическая химия 5—663
 Пневможелоб 4—407

Пневмотранспорт 4—92
 Поваренная соль 3—387
 Повелит 3—300
 Поверхностная активность 4—96
 — Траубе-Дюкло правило 5—244
 Поверхностная энергия 4—98
 Поверхностно-активные вещества 4—98, 924, 1011; 5—1001
 Поверхностное натяжение 4—101
 Поверхностные явления 4—102
 Поворотные изомеры — см. Конформа-ционный анализ
 Поглощение света 4—104
 Погрешности измерений 4—298
 Подвижность ионов 4—107
 Подкладки — см. Носители в катализе
 Подобия теория 4—108
 Подогреватели 5—72
 Подсольная вода 4—112
 Подсолнечное масло — см. Жиры расти-тельные
 Позитив 4—113; 5—537
 Позитивный процесс 4—114
 Позитрон 4—115; 1—429; 5—954
 — химия 5—1070
 Позитроний 4—115
 — химия 5—1070
 Покрытия гидрофобные 1—938
 — защитные 2—96
 — нитридные 3—494
 Полевые шпаты 1—162; 5—45
 Полезные ископаемые, обогащение 3—629
 Ползучесть 4—116; 3—164, 210
 — полимеров — см. Релаксация меха-ническая
 Полиазины 4—251
 Полиазокрасители 4—116
 Полиазы 4—117
 Полиакриламид 4—118
 Полиакрилаты 4—118
 Полиакриловая кислота 4—119
 Полиакриловые волокна 4—120
 Полиакрилонитрил 4—122
 — термич. деструкция 1—1068
 Полиакролены 4—123
 Полиалкиленгликоли 3—46
 Полиалкиленсульфиды — см. Полисуль-фидные каучуки
 Полиалкомоорганосилоксаны 2—809
 Полиамидные волокна 4—124; 5—61
 Полиамиды 4—126; 2—101, 130, 132; 5—467
 Полиаминотриазолы 4—129
 Полиангидриды 4—130, 155
 Полиарилаты 4—131
 Полиацетатиллен 4—132
 Полиацетилен 4—251
 Полибазит 4—811
 Полиборазолы 4—185
 Полибутилен 4—132; 179
 — термич. деструкция 1—1068
 Полибутен-1 2—175
 Поли- n -бутилакрилат 4—119
 Поливинилацетаты 4—134, 143
 Поливинилацетат 4—135
 — термич. деструкция 1—1068
 Поливинилбензоат 4—141
 Поливинилбутираль 2—101; 5—643 — см. также Поливинилацетаты
 Поливинилбутират 4—141
 Поливинилиденфторид 5—606
 Поливинилиденхлорид 4—136; 5—643
 Поливинилизобутиловый эфир 4—139
 Поливинилкарбазол 4—138
 Поливинилметиловый эфир 4—139
 Поливиниловые эфиры 4—138
 Поливиниловый спирт 4—142, 161
 — кислый сернокислый эфир 4—141
 Поливинилпирролидон 4—143
 Поливинилпропионат 4—141
 Поливинилспиртовые волокна 4—144
 Поливинилформаль — см. Поливинила-цетаты
 Поливинилформат 4—140
 Поливинилфосфорнокислые эфиры 4—141
 Поливинилфторид 5—605
 Поливинилхлорид 4—146; 5—643
 — термич. деструкция 1—1068
 Поливинилхлоридные волокна 4—148
 Поливинилицианид — см. Полиакрило-нитрил
 Поливинилэтилен 4—135
 Поливинилэтиловый эфир 4—139
 Полигалактуроназы 3—875, 876; 4—118 — см. также Пектиновые фер-менты
 Полигалит 2—1027

Полигалитол 1—223
 Полигексаметилендиамид 4—125
 Полигексаметилендицианамид 4—128
 Полигексаметиленсебацинамид 4—128
 Полигексен-1 2—175
 Полигидразиды 5—468
 Полигидроксаны — см. Полисахариды
 Полигликозы — см. Полисахариды
 Полигликины 4—149
 Полиголозиды — см. Полисахариды
 Полиголосохариды — см. Полисахариды
 Полидепсиды 3—699
 Полидиметилфенилсилоксаны 2—812
 Полидимит 3—470
 Полиизобутилен 4—150; 5—643
 — термич. деструкция 1—1068
 Полиизопрен — см. Ивопреновый каучук
 Полиины 4—252
 Поли-ε-капроамид 4—150, 125
 Поликапролактамы 2—101 — см. также Поли-ε-капроамид
 Поликарбонаты 4—152
 Поликислоты 4—153
 Поликонденсация 4—153; 1—448; 3—315
 Поликоординация 2—710
 Поликсен 4—73
 Полималеинаты — см. Полиэферы малеиновой кислоты
 Полимераналогичные превращения 4—161; 3—260
 Полимер-бензин 4—150
 Полимербетоны 4—944
 Полимергомологи 4—161
 Полимеризация 4—162; 1—448, 705
 — инициаторы 4—162
 — катализаторы 4—162, 173
 — полимеризация анионная 2—422
 — мономеров 3—314
 — низкотемпературная 5—672
 Полимеркаптоамиды — см. Полиоксиды
 Полимерные гидриды 1—901
 Полимерные иониты 2—301
 Полимерные материалы, прочность 4—390
 Полимерные материалы армированные 4—182
 — — — ячеистые — см. Пенопласты
 Полимерные полупроводники 4—251
 Полимерные радикалы — см. Макрорадикалы свободные
 Полимерные соединения ароматические 4—183
 Полимеры 4—184 — см. также Высокомолекулярные соединения, Высокомолекулярные соединения неорганические, Высокомолекулярные соединения элементорганические, Макромолекула, Полимеризация, Поликонденсация
 Полимеры, адгезия 1—29
 — аморфное состояние 1—213; 4—183, 187
 — вулканизация — см. Полимеры, структурирование
 — выносливость усталостная 5—368
 — высокая эластичность 3—218; 4—184 — см. также Полимеры, эластичность
 — вязкое течение 1—716; 3—220; 4—183
 — вязкость 1—724
 — газопроницаемость — см. Полимеры, диффузия
 — гибкость цепных молекул 1—879
 — гистерезис механический 1—947
 — деструкция 1—1068, 1063; 2—1039; 3—226; 4—1020
 — деформация 1—1076; 3—214
 — диффузия 1—1177
 — диэлектрические свойства 1—1188
 — долговечность 5—368
 — идентификация 2—128
 — конформации 2—705
 — кристаллическое состояние 2—841, 494; 3—261
 — механич. свойства 3—214; 2—494
 — механокрекинг 3—226
 — механосинтез 3—227
 — механохимич. изомеризация 3—228
 — механохимия 3—225
 — молекулярный вес 3—292
 — мономолекулярный слой 3—319
 — набухание 3—357
 — окисление радиационное 4—421
 — оптическая активность 2—175
 — ориентация и кристаллизация 3—261

— отверждение 3—806; 4—1081
 — пластификация 4—50
 — пластичность 4—68
 — плотность 2—128, 131
 — ползучесть 3—216 — см. также Полимеры, релаксация механическая
 — прочность 3—222
 — — временная зависимость 3—223
 — радиационно-химич. превращения 4—421
 — растворы 4—520
 — релаксация механическая 4—638; 3—219
 — реологич. свойства 3—220
 — сегменты 4—773
 — стабилизация 4—1012
 — старение 4—1020
 — стеклование 4—1088
 — структурирование 4—1081
 — структуры надмолекулярные 4—1084
 — сшивание — см. Полимеры, структурирование
 — текстура 5—53
 — текучесть 5—53
 — температуростойкость 5—75
 — теплостойкость 5—75
 — термодеструкция 2—368
 — термомеханическое исследование 5—103
 — термостойкость 5—75
 — тиксотропия 5—143
 — усталость — см. Полимеры, утомление
 — утомление 5—367
 — фазовые превращения 5—374
 — физич. состояния 4—183
 — фотоупругость 5—549
 — фрикционные свойства 3—225
 — хемомеханика 3—226
 — химич. стойкость 5—643
 — химич. течение 1—724; 3—228
 — хрупкость 5—763
 — цветные реакции на П 2—131
 — эластичность 5—923
 Полимеры аморфные 3—215, 220, 223
 — атактические 1—304
 — борсодержащие 4—184
 — виниловых эфиров непредельных кислот 4—141
 — волокнообразующие 4—186
 — высокоэластические 3—215, 217, 222
 — вязкотекучие 3—215
 — дивизоатические 2—175
 — дисиндиотактические 4—877
 — изотактические 2—173; 4—178
 — как пленкообразующие вещества 4—88
 — клешневидные — см. Полимеры координационные
 — координационные 2—710, 664
 — кремнийорганические 2—809
 — кристаллические 3—214, 220, 222
 — линейные 4—186, 183
 — ориентированные 4—186, 183
 — привитые 2—1038
 — синдиотактические 4—875, 178
 — стеклообразные 3—215
 — стереорегулярные 4—188, 177, 1053
 — терео-дивизоатические 2—176
 — фосфиноборановые 4—186
 — фосфорорганические 1—706, 707; 4—188
 — фосфорсодержащие 4—188; 5—530
 — фторсодержащие 5—605
 — хелатные — см. Полимеры координационные
 — элементорганические 1—703
 — эдрито-дивизоатические 2—176
 Полиметакрилаты 4—190, 119, 334; 5—643
 — термич. деструкция 1—1068
 Полиметакриловая кислота 4—192
 Полиметаллоорганические 1—703
 Поли-3-метилбутен-1 2—175
 Поли-4-метилгексен-1 2—175
 Полиметил-4-амино-1,2, 4-триазолы 4—129
 Полиметилфенолы — см. Смолы феноло-формальдегидные
 Полиметилметакрилат — см. Полиметакрилаты
 — термич. деструкция 1—1068
 Поли-4-метилпентен-1 2—175
 Полиоксиды 4—193
 Полиморфизм 4—194
 Полимолекулы 4—196, 127, 155
 Полинафтоновые кислоты 1—304
 Полинитропарафины 3—535
 Полинуклеотиды — см. Нуклеиновые кислоты

Полиозиды — см. Полисахариды
 Полиозы — см. Полисахариды
 Полиоксиды 4—193; 5—266, 464
 Полиоксиды 5—468
 Полиоксидантрахионы 1—450
 Полиоксиметилен 4—199; 5—266, 464
 Полиоксифуры 4—944
 Полиоктаметиленаминотриазол 4—129
 Полиолефины 4—199
 Полиорганосилазаносилоксаны 2—809
 Полиорганосилазаны 2—809
 Полиорганосилоксаны — см. Кремнийорганические полимеры, Кремнийорганические каучуки
 Полипаракилилен 4—200
 Полипентен-1 2—175
 Полипептиды 4—200 — см. также Пептиды
 Полипиромеллитимид 5—468
 Полипропилен 4—200; 2—101, 175
 Полипропиленовое волокно 4—202
 Полипропиленоксид 4—202
 Полисахариды 4—203, 748; 2—220; 5—301
 — гидролиз 1—925
 Полисероводороды — см. Сульфаны
 Полисиланы 1—703
 Полисилоксановые масла 3—47
 Полисоединения 2—657
 Полистирол 4—207, 183; 2—130, 132, 175; 5—643
 — термич. деструкция 1—1068
 Полисульфонидные каучуки 4—209
 Полисульфиды — см. Сульфиды
 Политен — см. Полиэтилен
 Политетрафторэтилен 4—211, 918; 5—643
 — термич. деструкция 1—1068
 Политионовые кислоты 4—212
 Полититаноорганосилоксаны 2—809
 Политрифторхлорэтилен 4—213; 5—643
 — термич. деструкция 1—1068
 Поли-ω-ундеканамид 4—125, 128
 Полиураты 5—348
 Полиуретаны 4—214
 Полиурониды 5—365
 Полиуренилен 4—216, 183, 251
 Полифениленбензоксиды 5—468
 Полифениленбензотриазолы — см. Полифениленбензоксиды
 Полифениленсиланы 1—703
 Полифениленсилоксаны 1—703; 2—810, 812
 Полиформальдегид 5—464 — см. также Полиоксиметилен
 Полиформинг 4—680
 Полифосфазены 4—189
 Полифосфаты 2—1042; 4—190; 5—518, 519
 Полифосфонитрилфторид 5—487
 Полифосфорные кислоты 4—189; 5—518, 519
 Полифторопрен 4—217
 Полихлоркамфен 4—218
 Полихлоропрен — см. Хлоропеновый каучук
 Полихлорпирин 4—217
 Полихлортерпены 4—217
 Полихлорциклопены 5—730
 Полициклические кубовые красители 4—218
 Полиэлектродиты 4—221; 2—298, 1034
 Поли-ε-энантамид 4—125, 128
 Полиэтен — см. Полиэтилен
 Полиэтиленакрилат 4—119
 Полиэтилен 4—222; 5—643, 1031
 — низкого давления 2—101
 Полиэтиленоксид 4—224
 Полиэтилентерефталат 4—225
 Полиэфиракрилаты 4—225
 Полиэфирмалеинаты — см. Полиэферы малеиновой кислоты
 Полиэфирные волокна 4—228
 Полиэфируретаны 4—229
 Полиэферы малеиновой кислоты 4—229
 — — — простые гетероцепные 4—231, 155
 — — — сложные гетероцепные 4—232
 Поллунит 5—781
 Полониды 4—235
 Полоний 4—234
 — галогениды 4—235
 — гидрид 4—235
 — гидроокись 4—235
 — двуокись 4—235
 — комплексные соединения 4—236
 — сульфат 4—236
 — сульфид 4—235
 Полонийорганические соединения 4—236
 Полуводяной газ — см. Газификация твердых топлив

- Полукокс 4—238; 2—634
 Полукоксование 4—238
 Полукоксовый газ — см. Полукоксова-
 ние
 Полуколлиды 4—239
 Полумикроанализ 4—240
 Полупроводники 4—241; 5—44
 — полимерные 4—251
 Полураспада период 4—252, 456, 464,
 482
 Полутининдоиды 5—153
 Полуцит 3—137
 Поляризация 4—253; 1—1064, 1132, 1138,
 1183
 — концентриционная — см. Поляри-
 зация электрохимическая
 — ориентационная 1—1132, 1138
 — электрохимическая 4—254
 Поляриметрия 4—256; 1—93
 Полярная связь 4—257, 254, 621
 Полярографический анализ 4—257
 Полярография 4—257; 5—892, 979, 986
 Помарсол 5—204
 Померанца—Фрича реакция 4—261
 Померанцевое сладкое масло 5—1053
 Понгамон 2—759
 Попова правило 4—262
 Попутные газы — см. Газы нефтяные по-
 путные
 Пористые материалы 4—269
 Пороговая энергия 5—1079
 Породон 2—628
 Поропласты 4—262; 5—67
 Порофор 1—59; 5—826
 Пороха 4—263, 496; 1—561, 563; 2—715;
 3—552
 — баллистические 1—367
 Порошковая металлургия 4—267
 Порцит 3—845
 Портланд-цемент — см. Цементы
 Порфин 4—275
 Порфир 5—643
 Порфириды 4—444
 Порфирины 4—275; 2—761
 Порфиромин 5—1036
 Порфиросин 4—694
 Порядковый номер 4—276; 5—1092
 Порядок ближний и дальний 2—276, 60,
 840; 1—212
 Порядок реакции 4—277
 Последовательные реакции 4—278
 Постоянства состава закон 4—279
 Потарит 3—845
 Поташ 2—356
 Потенциал диффузионный 1—1173
 — ионизации 2—295
 — истечения 5—927
 — нормальный 3—583; 4—728
 — окислительно-восстановительный —
 см. Потенциал нормальный, Потенци-
 ал электродный
 — оседания 5—927
 — седиментационный 5—938
 — химический 5—656; 4—514
 — электродный 5—932, 644; 4—727
 — электрокинетический — см. Элек-
 трокINETические явления
 Потенциалопределяющие ионы 4—279
 Потенциалы термодинамические — см.
 Термодинамические потенциалы
 Потенциальная яма 2—516
 Потенциальный барьер — см. Энергия
 активации
 Потенциальный барьер (в квантовой ме-
 ханике) 2—516; 5—1081
 Потенциометрическое титрование 4—280,
 281; 5—194
 Потенциометрия 4—280
 Почвенный анализ 4—282
 Празеодим — см. Лантаниды
 — сульфиды 4—1107
 Δ⁴-Прегнен-3,20 4—341
 Прегнен-4-ин-20-ол-17β-он-3 5—1051
 Прегнин 5—1051
 Предельная концентрация 2—502
 Предельно допускаемые концентрации
 радиоактивных веществ 4—470, 473
 Предельно допустимые дозы облучения
 2—90; 5—134
 Предельно допустимые уровни радиоак-
 тивной загрязненности 4—470
 Предельное разбавление 2—408
 Предельные углеводороды 4—284; 5—823
 Предельный ток 4—288
 Предизолон 2—947
 Предохранительные взрывчатые вещества
 4—288
 Предэкспоненциальный фактор 2—564
 Пренитовая кислота 1—413
 Пренитрон 3—488
 Препарат ДД 5—610
 Препарат ДИД 3—813
 Препарат 105 (закрепитель окрасок)
 2—79
 Препарат рюттер 622 3—813
 Препараты юда 4—289
 — ртутные (для сельского хоз-ва)
 4—290
 Прессматериалы волокнистые 5—405
 Прессование 4—291, 54
 Прессолин — см. Апрессин
 Пресспорошки фенольные 5—404
 Пресс-солидол «С» 4—956
 Препитатит нормовой 5—475
 Препитаты 3—245; 4—706
 Препитация 2—224
 Препитины 2—220, 224
 Приборы контрольно-измерительные 4—
 295
 Приведенные величины 4—323, 976
 Привитые сополимеры 4—324; 3—261
 — целлюлозы 5—795
 Привлекающие средства 4—325
 Прилежаева реакция 4—326
 Примахин 4—379
 Примесные центры 4—796
 Примидон 1—815
 Принса реакция 4—328
 Приодакс 4—651
 Приодок 3—734; 4—769
 Природные газы — см. Газы природные
 и Газы природные горючие
 Присадки 4—332
 — к маслам — см. Присадки
 — к топливам — см. Присадки
 Прискол 1—413
 Проба благородных металлов 4—336
 — средняя — см. Опробование мате-
 риалов
 Пробирный анализ 4—337; 1—535
 Пробка натуральная 5—67
 Пробковая кислота 4—340
 Провитамин D₂ — см. Эргостерин
 Провитамин РР — см. Никотиновая ки-
 слота
 Провитамин 4—341
 Проводимость веществ 5—972
 — электролитов 5—973
 Проводники 4—341; 5—972
 Прогестерон 4—341
 Прогинон 5—1024
 Продигозин 4—342
 Прозерин 4—342; 1—118
 Производство активности 4—343
 — растворимости 4—343
 Прокаин 3—557
 Прокаинамид 3—558
 Прокатин 4—346
 Прокламины 4—347
 Пролин 4—347
 Промазин 4—350
 Промедол 4—348; 2—943
 Промеран 4—348
 Прометазин 5—385
 Прометий 4—349, 477
 Прометрин 5—251
 Промоторы 4—350; 2—460, 470
 Промурит 2—122, 123
 Пронестил 3—558
 Пронтальбин 4—1073
 Пропазин 4—350; 5—251
 Пропан 4—351, 285, 509; 3—822
 — энергия С—Н-связи 3—669
 Пропаналь 4—360
 Пропадикарбоновая-1,3 кислота 1—977
 Пропадиолы — см. Пропилгликоли
 Пропадиновая кислота 4—359
 Пропаиол 4—357, 509
 Пропаиол-2 2—172
 Пропаиол-2-овая-1 кислота 3—309
 Пропагильовая кислота 4—358
 Пропагильовый альдегид 4—351
 Пропагильовый спирт 4—352
 Пропен 4—353
 Пропеналь 1—90
 n-Пропенилализол 1—226
 Пропеновая кислота 1—89
 Проперин 4—353
 n-Пропенилфенол 5—1023
 Пропилакрилат 1—88
 Пропилацетат 5—335
 Пропилен 4—353, 351; 5—1037
 — окись 4—354
 — октановое число 3—719
 — тиоокись 5—161
 — энергия С—Н-связи 3—669
 φ-Пропилен — см. Перфторпропилен
 Пропилентгликоль 4—856, 509
 Пропилизм 4—878
 Пропиликс 4—652
 Пропилидон 4—652
 Пропилинафталены 1—126
 Пропилинтрамин 3—499
 n-Пропилнитрат 3—555
 Пропилнитрат 4—357
 Пропиловый спирт 4—357; 509
 n-Пропилсерная кислота 1—127
 2-Пропилфенол 5—398
 Пропин 1—132
 Пропиналь 4—351
 Пропиновая кислота 4—358
 Пропинол 4—352
 β-Пропиолактон 2—906
 β-Пропиолактон 4—358; 2—912
 Пропиоловая кислота 4—358
 Пропиоловый альдегид 4—351
 Пропиоловый спирт 4—352
 Пропионилнитрил 3—494
 Пропионильдол 1—142
 Пропионамид 1—167
 Пропионилбензол 4—360
 Пропионитрил 3—494
 Пропионовая кислота 4—359
 Пропионовый альдегид 4—360
 Пропиофенон 4—360
 Просеивание и классификация 4—360,
 389
 Простафин 3—879
 Простегическая группа 4—367
 Простегин 4—342
 Пространственные затруднения 4—368
 Протактиний 4—369, 492; 1—98
 — двуокись 4—370
 — патиокись 4—370
 — тетрафторид 4—370
 Протамины 4—371
 Протеазы — см. Пептидгидролазы
 Протеиды 4—371; 1—388
 Протеиназы — см. Пептидгидролазы
 Протеины — см. Белки
 Протеозы 4—388
 Протеолитические ферменты — см. Пеп-
 тидгидролазы
 Противовуализирующие вещества 4—372,
 392
 Противогазы 4—372; 2—83
 Противогельминтные препараты 4—375
 Противомаларийные препараты 4—377
 Противопожарные красители 4—380
 Противопожарная защита зданий
 5—136
 Противорадиационная защита 5—133
 Противостарители резин 4—381
 Противоугнетители резин 4—382
 Противохимическая защита 4—382; 5—
 133
 Против 4—384
 Протокатеховая кислота 4—384; 5—396
 Протокатеховый альдегид 4—385
 — диметилловый эфир — см. Вератровый
 альдегид
 — метилловый эфир — см. Геляотро-
 пин
 Протоколлаген 2—642
 Протолитическая реакция 2—479, 581
 Протолитическая теория кислот и осно-
 ваний — см. Кислоты и основания
 Протон 4—385; 5—987
 Протопектины 3—874
 Протопорфирин 1—836; 4—276
 Прототропия 4—386; 2—490; 5—33
 Протравители семян 4—388, 290; 5—610
 Протромбин 5—287
 Проферменты — см. Зимогены
 Профибринолизин 4—43
 Процинылы 2—748
 Проциновые красители 4—389; 1—62;
 2—746
 Прочность 4—389; 3—164, 211, 222
 — физико-химич. теория 5—427
 — твердых тел, адсорбционное пони-
 жение 1—39
 Проявители фотографические 4—391
 Проявление фотографическое 4—393; 5—
 537
 — цветное — см. Цветная фотография
 Проявляющие вещества 4—395, 391
 — цветные — см. Цветные прояв-
 ляющие вещества
 Прустит 4—811
 Прямое действие 4—397
 Прямой бирюзовый светопроочный 5—572
 Прямолинейного диаметра правило
 4—397

Прямые красители 4—398
 Псевдовитамины В₁₂ 5—830
 Псевдогелиотридан 4—33
 Псевдоиндолы — см. Индоленины
 Псевдоинон 5—886
 Псевдокумидин 4—398
 Псевдомерия 5—35, 147
 Псевдонитролы 4—399
 Псевдооживление 4—399
 Псевдопельтьерин 4—408; 1—116
 Псевдопенициллины 3—884
 Псевдославы 4—293
 Псевдоурдин 5—361
 Псевдохелеритин 4—741
 Псевдофедрин 5—1052
 D-Психоза 4—821
 Псилометан 3—14, 133
 Психовины 5—820
 Психрометр 3—812; 4—310
 Птеридин, производные 2—762
 Птеридины 1—58 — см. также Птерины
 Птерины 4—408
 Птероил-L-глутаминовая кислота 5—462
 Птоманы 4—409
 Пуберуловая кислота 1—243
 Пуберулоновая кислота 1—243
 Пукатин 1—273
 Пулгон 4—409
 Пульвиновая кислота, лактон 2—759
 Пурген — см. Фенолфталин
 Пурин 4—110; 1—57, 192
 Пуриновые основания 4—410
 Пуромидин 4—412; 3—602
 Пурпур 2—761
 Пурпуриин 4—412
 Путресцин 4—413, 409
 Пфиттингера реакция 4—413
 Пчелиный воск — см. Воски
 Пшорра синтезы 4—415
 Пыль радиоактивная — см. Радиоактивные загрязнения биосферы, Радиоактивные аэрозоли
 Пьезоэлектрики 4—416, 250.
 Пьезоэлектричество 2—861

Р

Равновесие мембранное 3—112
 — химическое 4—417; 3—639
 Радиационная вулканизация 1—675
 Радиационная деструкция полимеров 1—1069
 Радиационная химия 4—419; 5—432
 Радиационно-гальванические эффекты 4—433
 Радиационно-химические превращения полимеров 4—421
 Радиационно-химические реакции 4—426
 Радиационно-химический выход 4—432, 422
 Радиационно-электрохимические процессы 4—432
 Радиационные дефекты 4—433
 Радий 4—435, 465; 5—909
 — бромид 4—436
 — карбонат 4—436
 — комплексные соединения 4—436
 — соли 4—436
 — сульфат 4—436
 — фторид 4—436
 — хлорид 4—436
 Радикалы, потенциал ионизации 2—297
 — теория 4—438
 Радикалы полимерные — см. Макрорадикалы свободные
 — свободные 4—440, 499, 621; 2—323; 5—322
 — при низких температурах 5—670
 Радиальные реакции 2—474
 Радиационная вулканизация 4—446, 481
 Радиоактивационный анализ 4—446
 Радиоактивное равновесие 4—475
 Радиоактивность 4—453; 5—1074
 — измерения 4—449
 Радиоактивность в природе 4—463
 Радиоактивные аэрозоли 4—466
 Радиоактивные вещества, защита от излучения 2—89
 — токсичность 4—478; 5—134
 — хранение 4—480
 Радиоактивные воды 4—465
 Радиоактивные загрязнения, дезактивация 1—1042
 — биосферы 4—467

— профессиональные 4—470
 Радиоактивные изотопы — см. Изотопы
 — обогащение 4—480
 Радиоактивные индикаторы — см. Изотопные индикаторы
 Радиоактивные коллоиды 4—471
 Радиоактивные металлы 4—602
 Радиоактивные отходы 4—472
 Радиоактивные ряды 4—473
 Радиоактивные элементы 4—477, 464
 — адсорбция 1—48
 Радиоактивный распад 4—454
 Радиогграфия 4—481
 Радиолиз 4—482
 Радиометрический анализ 4—482
 Радиоспектрометры 5—967
 Радиоспектроскопия 4—484
 Радиохимическая лаборатория 4—486, 472
 Радиохимическая чистота 4—489
 Радиохимия 4—489
 — носители 3—589
 Радон 4—494; 2—266, 5—998
 Разобщающие яды 5—507
 Разряд электрический, ионы 2—321
 Ракетное топливо 4—495
 Рамана эффект — см. Комбинационное рассеяние света
 Рамберга-Беклунда реакция 5—370
 Рамнит 3—254
 Рамноза 4—499
 Рапиногены 1—1083
 Рапсовое масло — см. Жиры растительные
 Расклинивающее давление 4—500
 Рассеяние частиц 5—1079
 Рассеянные элементы 4—501, 601
 Раствор метод 4—503
 Раствор пересыщенный — см. Растворимость
 Растворение, критическая температура 2—863, 55
 — коллоидное — см. Солюбилизация
 Растворимость 4—505
 — произведение 4—343
 — ряды 4—505
 Растворители 4—508, 515
 — амфипротные 5—198
 — апротонные 5—198
 — древесно-спиртовые 4—511
 — протонные (кислые) 5—198
 — протолитические 5—198
 — протолитические (основные) 5—198
 Растворитель оксистерпеновый 4—512
 Растворы 4—512, 508; 1—91, 92
 — гидратация в Р. 1—888
 — ионная сила 2—307
 — молярность 3—310
 — молярность 3—310
 — нормальность 3—582
 — осмотическое давление 3—796
 Растворы высокомолекулярных соединений 4—520
 — застуднение 2—82
 Растворы газовые 1—757
 — глинистые 1—966
 — изотонические 2—179
 — металлические 3—141
 — стандартные титрованные 4—1018
 — твердые 5—49
 — титрованные — см. Растворы стандартные титрованные
 Растион 4—524
 Расход электроэнергии 5—943
 Расширение газов 4—524
 Расширение и сужение цикла 4—529
 Расщепление жиров 4—532
 Раувольфин 1—82
 Рауля закон 4—533, 506, 515
 Рафинирование масел 4—535
 — металлов 4—536; 5—982
 Рафиноза 4—540
 Рацемазы 4—541
 Рацемизация 4—541
 Рацемические соединения 4—543; 1—253
 Реабсорбция 3—945
 Реагенты органические 3—767
 Реактив(ы)
 — Барфоеда 5—381
 — Бенедикта 5—381
 — Грисса 1—1010
 — групповой 1—1010
 — Драгendorфа 1—1204
 — Илюева 2—214
 — Ильинского 3—520
 — Малапрада 3—672
 — Несслера 3—429
 — Нормана 1—569
 — селективный 1—1010
 — Фелинга 5—381
 — Фишера 1—84

— Фолина 5—463
 — химические 4—546
 — Чугаева — см. Диметилглиоксим
 Реактивные бумаги 1—483
 Реактор безградиентный 2—562
 — проточный перемешиваемый 2—562
 — ядерный 2—336; 5—1085
 Реакторы 4—548
 — химические 4—551
 Реакции аутокаталитические 1—335
 — бимолекулярные 1—432; 2—563, 564
 — биохимические 1—436
 — биуретовая 1—444
 — галоформная 1—779, 924
 — гетерогенные 2—560, 565
 — гетеролитические 1—868
 — гомогенные 2—560, 562
 — гомолитические 1—983
 — изотопного обмена 2—189, 185
 — индикаторные 2—567
 — инфофениновые 2—260
 — иодоформные 2—293
 — ионно-молекулярные 2—317, 321
 — ионные 2—475
 — капельные, открываемый минимум 2—408
 — квази-стационарные — см. Реакции стационарные
 — конденсации 2—678
 — консекutive — см. Реакции последовательные
 — контактные 5—48
 — кросс- 2—220
 — ксантогеновые 2—875
 — ксантопротеиновые 2—877
 — макромолекулярные 3—261
 — молекулярные гомогенно-каталитические 2—477
 — мономолекулярные 3—816; 2—563, 565
 — мурексидные 3—342, 327
 — неадиабатические 3—953; 4—624
 — необратимые — см. Реакции обратимые
 — нингидриновые 3—474
 — обратимые 3—839; 2—560
 — обрыва цепи 4—167, 174
 — параллельные 3—856
 — передачи цепи 4—167, 174, 175
 — перекрестные 2—220
 — поверочные 4—778
 — полиамидирования 4—126
 — последовательные 4—278; 2—431
 — простые 2—905
 — протолитические 2—479, 581
 — радиационно-химические 4—426
 — радикальные 2—474
 — роста цепи 2—166, 174, 175
 — селективные 4—777
 — сенсбилизированные 4—792
 — сложные 4—905; 2—560; 5—1007
 — специфические — см. Специфические реагенты
 — срыва (ядерные) 5—1084
 — стационарные 4—906
 — уравнение 4—909
 — твердофазные 5—48
 — цветные 5—46
 — тепловые 2—561
 — термоядерные 5—106
 — топокхимические 5—217
 — трансаннулярные 5—233
 — транспептидации 3—900
 — тримолекулярные 5—260; 2—563
 — ферментативные 5—409, 414
 — фотохимические — см. Фотохимия
 — химические 5—661
 — хлорметилирования — см. Реакция Блана
 — цепные 5—809; 2—561, 563
 — ядерные 5—1085
 — циангидриновая 5—827
 — экзотермические 5—915
 — электродрные (в электрохимии) 2—560
 — элементарные 2—560; 4—905, 907; 5—986
 — эндотермические 5—1006
 — ядерные 5—1078, 1072, 1074
 — — — цепные 5—1085
 Реакционная серия 4—562
 Реакционная способность 4—557
 Реакционного центра перенос 4—562
 Реакция, индукция период 2—262
 — кинетика 2—560
 — константа равновесия 1—1049
 — максимальная работа 2—1046
 — порядок 4—277; 2—563
 — равновесие химическое 4—417

— скорость 2—457, см. также Кинетика химическая
 — регулирование 4—579
 — тепловой эффект 5—64, 77
 — энергия активации 5—1006
 Реакция Адамкевича 1—27
 — Анджели-Римини 1—223
 — Арбузова 1—276
 — Арида-Эйстера 1—282, 780
 — Байера-Виллигера 5—1059
 — Варта 1—378
 — Вешана 1—431
 — Виллера 1—445
 — Виллера-Напиральского 1—446
 — Влана 1—447
 — Вона-Шмидта 1—450
 — Брауна 1—462
 — Бухерера 1—501
 — Бухерера-Берга 5—906
 — Вагнера 1—503; 4—1058
 — Валлаха 1—521
 — Ван-ле-Берга 2—51
 — Вейля-Сальковского 2—786
 — Вильгердта 1—564
 — Виттига 1—599; 2—213
 — Воли-Циглера 1—659
 — Вюрда 1—712
 — Габриеля 1—727
 — Гаттермана 1—806
 — Гаттермана-Коха 1—807
 — Гелля-Фольгарда-Зелинского 1—833, 789
 — Гмелина 2—51
 — Гомбрега-Бахманна-Гей 1—981
 — Гофмана 1—1003
 — Гриньяра 1—1008; 2—1013
 — Гульда-Джекобса 1—1014
 — Дарзана 1—1019
 — Даффа 1—1021
 — Дебнера-Миллера 1—1034
 — Делепина 1—1059
 — Дениже 1—1060
 — Джэппа-Клингемена 1—1080
 — Дикмана 1—1114; 2—589
 — Дильса-Альдера 1—1116; 2—565; 3—1043
 — Димрота 1—1125
 — Дюкина 1—1221
 — Дюкина-Веста 1—1222
 — Зандмейера 2—80
 — Зеланского-Стадникова 2—105
 — Зинина 2—109
 — Иванова 2—125
 — Иодича 2—324
 — Кампса 2—388
 — Каннишаро 2—397; 5—464
 — Кижнера 2—555
 — Кижнера-Вольфа 2—556
 — Кинга 2—559
 — Клайзена-Шмидта 2—591
 — Клемменсена 2—599
 — Кневенегеля 2—604
 — Кнорра 2—606
 — Кольбе 3—699
 — Кольбе-Шмидта 2—651
 — Комаровского 2—653
 — Кошданова 2—677
 — Коновалова 2—694
 — Конрада-Лимпах 2—696
 — Крэнке 2—825
 — Курциуса 2—893
 — Кучерова 2—895
 — Ладенбурга 2—899
 — Ладенбурга-Вышнеградского 2—899
 — Легала 1—354
 — Лейкарта 2—936
 — Либбермана 2—957
 — Либбермана-Бурхарда 5—733
 — Либбермана-Питорха 2—131, 132
 — Лобри де Бруна и ван Экенштейна 2—992
 — Маделунга 2—1029
 — Майера 2—1030
 — Мак-Фаддена-Стивенса 2—1047
 — Манниха 3—11
 — Меервейна 3—82
 — Меервейна-Пониндорфа-Верлея 3—83
 — Мейстера-Мишера — см. Бар-бье-Виланда расщепление
 — Меншуткина 2—185
 — Миллона 3—237
 — Михайлиса-Бенкера 3—249
 — Михайля 3—250
 — Мульдера 2—877
 — Несмеянова 3—428
 — Нефа 3—429
 — Нирнштейна 3—486
 — Обермейера 2—247

— Оже 2—1031
 — Оппенауэра 3—747
 — Остромысленского 3—800
 — Пассерини 3—865
 — Паули 3—871
 — Перкина 3—977
 — Пикте-Шпенглера 3—1032
 — Пилоти 3—1034
 — Померанда-Фрича 4—261
 — Прилежаева 4—826
 — Принса 4—328
 — Питтценгера 4—418
 — Рамберга-Беклунда 5—370
 — Реймера-Тимана 4—625
 — Рейссера 4—898
 — Реппе 4—663
 — Реформатского 4—667
 — Риттера 4—679
 — Родионова 4—692
 — Розенмунда 4—697
 — Рунжички 4—720
 — Сакагучи 4—733
 — Салливана 5—878
 — Сальковского 5—733
 — Сварца 4—754
 — Селиванова 5—567
 — Симонини 5—764
 — Скрауна 4—901
 — Соммле 4—970; 2—422
 — Стефена 4—1063
 — Стивенса 2—422
 — Тиффено 4—529
 — Тищенко 5—204
 — Уги 5—298
 — Ульмана 5—337
 — Фаворского 5—372
 — Финкельштейна 5—445
 — Фиттига 5—447
 — Фишера 5—448; 4—898
 — Фриделя-Крафтса 5—563
 — Хантера 5—147
 — Хилла 5—549
 — Хундикера-Бородина 5—764
 — Циммермана 5—859
 — Чамичана 5—889
 — Чичибабина 5—890
 — Чугаева 2—875
 — Шимана 5—896, 593
 — Шиффа 5—898
 — Шмидта 5—900
 — Шпоргина 5—901; 2—422, 985
 — Шоттена-Баумана 5—902
 — Штаудингера 5—903
 — Штреккера 5—905
 — Элбса 5—926
 — Элсона-Моргана 1—954
 — Эрленмейера-Плехла 5—1020
 — Юрьева 5—1063
 — Яффе 2—786
 Реальгар 3—348
 Ребиндера эффект 1—39
 Ревденский 3—133
 Регенераторы 5—72
 Регенерация масел — см. Масла минеральные
 Регитин 4—564
 Регулирование автоматического производственных процессов 4—564
 Регулярные растворы — см. Растворы
 Регуляторы роста растений 4—599
 Редкие металлы — см. Редкие элементы
 Редкие элементы 4—599
 Редкоземельные элементы 4—603, 601
 Редон 4—121
 Редуктазы — см. Оксидоредуктазы
 Редуктометрия 4—603
 Резацетофенон 3—693
 Резерпин 4—604; 1—117
 Резина 4—605; 2—170, 171, 432, 497, 808
 — наполнители 3—361
 — покрытия из Р. 2—101
 — противостарители 4—381; 2—493, 497
 — противоутомители 4—382
 — регенерация 4—610
 — релаксация химич. 4—612
 — старение 4—611; 2—493
 Резина пористая 4—609; 2—628
 Резинаты 4—856
 Резиновые клеи 2—598
 Резистокс 5—522
 Резиты 4—940; 5—403
 Резол 5—402
 Резолом 4—940
 Резонанса теория 4—612, 980
 Резонансное взаимодействие 3—101
 Резорцин 4—624
 Резоксин 4—378; 5—724
 Реймера-Тимана реакция 4—625
 Рейнке соль 4—627

Рейссера реакция 4—898
 Рейхштейна вещество S 2—732
 Рекристаллизационный отжиг 5—82
 Ректанол 3—363
 Ректификация 4—627; 15; 3—52
 — азеотропная — см. Ректификация
 Рекуператоры 5—72
 Релаксационные методы (в электрохимии) 5—985
 Релаксационный эффект 5—974
 Релаксация механическая в полимерах 4—638; 3—219
 Ремазолы 2—746
 Ремаланы 1—62
 Ремерин 1—273
 Ренаты 4—642
 Реней никель 4—639
 Рениевая кислота 4—641
 Рениевый ангидрид 4—641, 647
 Рений 4—640, 502, 503, 600; 3—139
 — галогениды 4—646, 642
 — карбонил 4—643
 — комплексные соединения 4—642
 — окислы 4—647, 640
 — силицид 4—868
 — сульфиды 4—648, 640, 641
 Ренин 4—645
 Ренистая кислота 4—642
 Ренины 4—642
 Ренин 4—649
 Рентгеновские лучи 4—650
 — дифракция 1—1169
 Рентгеноконтрастные препараты 4—651
 Рентгеноспектальный анализ 4—652
 Рентгеноструктурный анализ 4—656
 Рентгенофазовый анализ 4—662
 Реопексия 5—143
 Реопелленты — см. Отпугивающие средства
 Реппе реакции 4—663
 Респираторы — см. Защита индивидуальная
 Ретен 4—666; 2—588
 Ретиналь 4—694 — см. также Ретинол
 Ретинен — см. Ретинол
 Ретинилидеопсин 4—695
 Ретинин — см. Ретинол
 Ретинол 4—666
 Ретронецин 4—33
 Ретронециновая кислота 4—34
 Ретропинакольная перегруппировка 3—1035; 2—392
 Реформатского реакция 4—667
 Рефрактометрия 4—668
 Рефракция молекулярная 4—672
 Рибаровая кислота 4—753
 Рибит 3—254; 4—674
 Рибидевова 1—1046
 Рибоза 4—673; 3—602
 Рибозиды 4—674
 Рибокетоза 4—676
 Рибоновая кислота 3—897; 4—674
 Рибонуклеазы 4—674; 3—590
 Рибонуклеиновые кислоты (РНК) 1—950; 3—278; 5—655 — см. также Нуклеиновые кислоты
 Рибонуклеозиды 3—603
 Рибонуклеотепиды 3—605
 Рибосомы 3—278, 606
 Рибофлавин 4—675; 1—246
 Рибофлавинкиназа 5—481
 9-β-D-Рибофуранозидоаденин 1—31
 9-β-D-Рибофуранозил-гипоксантин 2—271
 9-β-D-Рибофуранозил-гипоксантин-8-фосфорные кислоты 2—271
 3-β-D-Рибофуранозилурацил 5—361
 3-β-D-Рибофуранозилцитозин 5—879
 Рибулоса 4—676
 Риванол 4—677
 Риверсия сахаров 2—227
 Риделиновая кислота 4—34
 Ридиол 4—677
 Рильсан 4—126
 Римифон 5—293
 Ристомицин 4—678
 Ристоцетин 4—679
 Риталин 3—118
 Риттера реакция 4—679
 Риформинг 4—680
 Ричинин 4—685; 1—116
 Ричиолевая кислота 1—709
 Ричиолеиновая кислота 4—685; 3—699
 РНК — см. Рибонуклеиновые кислоты
 Ровиль 4—149
 Рогитан 4—564
 Рогор 2—277; 5—524

Родамины 4—686; 2—872
 Родан 4—686; 5—170
 Роданиды 4—687; 5—170
 Роданирование 4—686
 Роданистоводородная кислота 4—687
 Родановое число 4—688; 3—27
 Родеола 5—607
 Родий 4—688; 78, 80
 — галогениды 4—689
 — карбонилгалогениды 4—690
 — комплексные соединения 4—693
 — окислы 4—689
 — сульфат 4—690
 — сульфиды 4—690
 — цианид 4—690
 Родилон 4—1113
 Родиналь 5—887
 Родионова реакция 4—692
 Родит 3—137
 Родохлорная кислота 5—120
 Родонит 3—133
 Родописин 4—694, 667
 Родохромит 3—133
 Розебома правила 4—696; 5—49
 Розенмунда реакция 4—697
 Розиндулины 1—57
 Розмаринец 4—33
 Розмариновое испанское масло 5—1053
 Розовое масло 5—1053
 Розоловая кислота 4—698
 Ролсин 4—126
 Ронгалит 4—698; 5—465
 Ронидава 1—875
 Роннел 5—524
 Росквит 1—524; 3—135
 Ростовые вещества — см. Регуляторы роста растений
 Ротаметры — см. Дозаторы
 Ротенон 4—699
 «Ртутное дно» 5—934
 Ртутно-иодидный электрод 4—703; 5—933
 Ртутно-окисный электрод 5—933
 Ртутно-сульфатный электрод 5—933
 Ртутно-фосфатный электрод 5—933
 Ртутные препараты (для сельского хозяйства) 4—290
 Ртутный катод 4—704
 Ртуть 4—704; 3—135
 — галогениды 4—699
 — нитраты 4—701
 — окислы 4—702
 — роданид — см. Ртуть тиоцианистая
 — селенид 4—784
 — сульфаты 4—702, 706
 — сульфид 4—703, 1104
 — теллурид 5—38
 — термофизич. свойства 5—69
 — фульминат — см. Ртуть гремучая
 — цианат — см. Ртуть гремучая
 Ртуть гремучая 1—1008, 562; 2—270; 4—706
 — тиоцианистая 4—708
 — цианистая 4—706
 Ртутноорганические соединения 4—708; 1—366
 — бактерицидная активность 1—366
 Рубановодородная кислота 4—712
 Рубидий 4—712, 503, 600; 3—137; 5—910
 — галогениды 4—715
 — гидрид 4—714
 — карбид 4—714
 — карбонат 4—716
 — кремнефторид 2—802
 — нитрат 4—716
 — нитрид 4—714
 — нитрит 4—716
 — окислы 4—714
 — перхлорат 5—712
 — силицид 4—714
 — сульфат 4—715
 — сульфид 4—714, 1104
 — фосфид 4—714
 Рубин синтетический 2—735
 Рубрен 4—718
 Рубрверин 5—914
 Рубрветиний, соли 5—1000
 Рутглия — Циглера принцип разбавления 4—719
 Руда, опробование 3—756
 Рудничный газ 4—720
 Руелен 5—524
 Рунички реакция 4—720
 Рутений 4—721, 78, 81
 — галогениды 4—723
 — диселенид 4—724
 — дисульфид 4—724

— дителлурид 4—724
 — комплексные соединения 4—725
 — окислы 4—722
 — пентакарбонил 4—724
 Рутил 3—1013, 1015; 5—177
 Рутин — см. Витамин Р
 Рутиноза 4—727
 Рыжиковое масло — см. Жиры растительные
 Ряд напряжений 4—727; 5—980

С

Сабинан 5—294
 Сабинен 4—729
 Сажа 4—729; 1—39
 — модифицирование поверхности химич. 2—263
 — опробование 3—755
 Сажа белая 4—732
 — как наполнитель (для резин) 3—361
 Сайодин 4—733
 Сайфос 5—522
 Сакагучи реакция 4—733
 Салигенин 4—733
 Салицилальдоксим 4—734
 Салициловая кислота 4—734; 5—396
 — азид 1—56
 — анид 5—869
 Салициловый азид 4—735
 Салициловый спирт 4—733
 Салицин 2—759
 Салливанова реакция 5—878
 Салол 4—736
 Саломас — см. Гидрогенизация жиров
 Сальварсан 4—736
 — препараты 4—737
 Сальковского реакция 5—733
 Сальмин 4—371
 Сальсолидин 4—738; 1—116
 Сальсолин 4—738; 1—116
 Салюзид 4—738
 Самарий — см. Лантаниды
 Самовоспламенение 4—739
 Самодиффузия 4—740; 1—1175
 Самозащита (в радиац. химии) 2—95
 Самоокисление — см. Аутоокислация
 Сангвинарин 4—741
 Санкафен 4—377, 742
 α-Сантален 4—842
 Санталовое остьинское масло 5—1053
 Сантонин 4—741, 377
 Сантониновая кислота 4—741
 САП (спеченный алюминиевый порошок) 4—742
 Сапогенин 4—742
 Сапонины 4—742, 377, 842
 Сапотоксины 4—743
 Сапропели 2—331
 Сапропелиты 2—331
 Саран В 4—137
 Саркозин 4—745
 Сарколизин 4—745; 2—402, 948
 Саркомицины 4—746; 2—405
 D-Сарментоза 1—959
 Саррациновая кислота 4—33
 Сарсасапогенин 4—744
 Сарсасапонин 4—744
 Сафлоровое масло 2—73, 75
 Сафранин 4—747; 1—57
 Сафрал 4—747
 Сахар — см. Сахароза и Сахарное производство
 Сахара 4—748; 5—302
 — ангириды — см. Гликозаны
 — инверсия 2—226
 — простые — см. Моносахариды
 Сахаравы 5—417 — см. также Инвертазы
 Сахараты 4—754
 Сахариды 4—748; 5—301
 Сахариметры 4—257
 Сахарин 4—748
 Сахариновые кислоты 4—749
 Сахарное производство 4—749
 Сахарные кислоты 4—753; 3—322
 Сахароза 4—753
 Сварта реакция 4—754
 Сверхкомплексные соединения 4—756; 2—657
 Сверхпроводящее состояние 5—973
 Сверхсопряжение 4—980
 Сверхтонкая структура 1—314; 5—965
 Сверхтяжелая вода 5—269
 Светофильты — см. Спектрофотометрия
 Светочувствительные лаки и пластические массы — см. Фотографические светочувствительные материалы
 Светящиеся составы 4—757

Свинец 4—759; 3—135; 5—49, 640
 — азид 1—55, 562; 2—270
 — ацетаты 4—764, 761
 — галогениды 4—765, 761
 — гидрид 4—761
 — защитные покрытия 2—97
 — карбонат 4—766
 — нитрат 4—766
 — окислы 4—766; 3—1023
 — силикат основной 3—1023
 — силикохромат основной 3—1023, 1024
 — сплавы 4—768
 — стифнат — см. Свинец, тринитро-резорцинат
 — сульфаты 4—770; 3—1023
 — сульфид 4—771, 1107
 — тринитрорезорцинат 5—261; 2—270
 — фосфит 5—510
 — хромат 4—771
 — цианамид 3—1023
 Свинепорганические соединения 4—764
 Свинцовая бронза 3—71
 Свинцовая зелень — см. Пигменты
 Свинцовые белила — см. Пигменты
 Свинцовый сахар 4—765
 Свинцовый уксус 4—765
 Свитирен 5—719
 Свободная энергия — см. Термодинамические потенциалы
 Свободные радикалы — см. Радикалы свободные
 Связанная энергия — см. Термодинамические потенциалы
 σ-Связь 4—854, 979; 1—1021; 5—631
 δ-Связь 5—631
 π-связь 4—854, 979; 1—1021; 5—631
 Связь (и) аксиальная 2—700
 — валентная 5—630
 — Ван-дер-Ваальса — см. Связь молекулярная
 — водородная 1—626; 5—42
 — гемополярная 3—268 — см. также Связь ковалентная
 — двойная 1—1021; 5—632
 — донорно-акцепторная 1—1204; 3—101; 4—791; 5—634 — см. также Связь координационная
 — ионная 1—318; 5—42, 631
 — ковалентная 1—318; 3—158; 5—42, 631
 — координационная 2—708, 657; 4—791; 5—634
 — кратные 5—630
 — кумулированные 2—890
 — локализованные 4—618
 — металлические 5—42, 632 — см. также Металлы
 — молекулярные 5—42
 — не локализованные 4—618
 — орбитальная невалентная 5—632
 — пептидная 3—903
 — полярная 4—257, 254, 621; 1—1132
 — семиполярная 4—791 — см. также Связь донорно-акцепторная и Связь координационная
 — семициклическая 4—792
 — сопряженные 4—978
 — тройная 5—283, 632
 — формальные 4—618
 — химическая 5—627, 42, 665, 1069; 1—317, 1132, 1135; 3—267, 764
 — длина 3—102
 — полярность 4—621; 5—630
 — экваториальная 2—700
 Сгущение — см. Отстаивание
 Себацнаты 4—50, 47
 Себацниновая кислота 4—772
 Севин 4—772
 Сегмент макромолекулы 4—773
 Сегнетова соль 4—774
 Сегнетовые электролиты 4—774, 250; 2—861
 Седиментационный анализ 4—775
 Седиментационный потенциал 5—938
 Седиментация 4—775; 3—818
 Седогептитолы 4—776
 Седогептоза 4—776
 Седогептулоза 4—776
 Седогептулозан 4—776
 Седзамин 4—878
 Сезамовое масло — см. Жиры растительные
 Секвойтол 2—273
 Секобарбитал 1—372
 Секонал 1—372
 Секретин 4—776
 Селбенин 4—777; 3—879
 Селективные реагенты — см. Селективные реакции

Селективные реакции 4—777
 Селективный реактив 1—1010
 Селен 4—778, 503, 600; 3—137
 — галогениды 4—780
 — окислы 4—780
 Селен азотистый 4—780
 — сернистый — см. Сульсен
 Селенаты 4—781
 2-Селененоилацетон 4—782
 2-Селененоилтрифторацетон 4—783
 Селениды 4—783, 779, 785
 Селенистая кислота 4—781
 Селениды 4—781
 Селеновая кислота 4—781
 Селеноводород 4—780
 Селеноводородная кислота 4—781
 Селенорганические соединения 4—785
 Селенофен 4—786
 Селеноциановая кислота 5—309
 Селиванова реакция 5—567
 Селитренная смесь 5—69
 Селитры 4—787; 3—245, 489; 1—66
 Сельсун 4—1090
 Семидиновая перегруппировка 4—787
 Семидурохинон 3—119
 Семикарбазид 4—788
 Семикарбазоны 4—789, 735
 Семиколлоиды — см. Полуколлоиды
 Семипинаколиновая перегруппировка 4—791
 Семиполярная связь 4—791
 Семихиноны 4—443; 5—451, 678 — см. также Мерихиноидные соли
 Семидицилическая связь 4—792
 Сенармонит 4—1124
 Сенедиановая кислота 4—34, 87
 Сенедифиллиновая кислота 4—34
 Сенсбилизаторы — см. Сенсбилизация оптическая
 Сенсбилизация оптическая 4—792
 — химическая 4—796; 2—608
 Сенсбилизующие красители 4—796
 Сепарирование жидкостей — см. Центрифугирование
 Септазол 4—797
 Сера 4—797
 — галогениды 4—837, 801
 — двуокиси — см. Сернистый ангидрид
 — диаграмма состояния 5—284
 — изотопный обмен 2—194
 — окислы 4—839, 800
 — определение 4—839; 5—993
 — трехокиси — см. Серный ангидрид
 Сера азотистая 1—69; 4—801
 — бромистая 1—468
 — молатая, опробование 3—755
 Серванит 4—1124
 Сергозин 4—804
 Серебро 4—811
 — бромат 4—814
 — галогениды 4—804, 812
 — иодат 4—814
 — карбид 4—812
 — карбонат 4—813
 — комплексные соединения 4—806
 — нитрат 4—807
 — нитрид 4—812
 — нитрит 4—813
 — окислы 4—808
 — периодат 4—814
 — роданид 4—813
 — селенид 4—812
 — сплавы 4—809
 — сульфат 4—813
 — сульфид 4—810, 812, 1104
 — теллурид 4—812
 — фосфиды 4—813
 — хлорат 4—813
 — цианид 4—813
 Сереброорганические соединения 4—816
 Серенена метод 4—816
 Серин 4—816; 1—180
 Серинфосфатиды 4—817; 5—473, 474
 Серная кислота 4—817
 — моноамид — см. Сульфаминовая кислота
 — эфиры 5—1058 — см. также Эфиры сложные
 Сернистая кислота 4—826
 Сернистые красители 4—827; 2—746
 Сернистые соединения, пиролиз 3—1078
 Сернистый ангидрид 4—828, 825; 3—822
 Сернистый водород 4—830, 801
 Серноватистая кислота — см. Тиосерная кислота
 Серный ангидрид 4—832, 825
 Серный эфир 4—834; 1—1192
 Сероводород — см. Сернистый водород
 Сероидин 5—857
 Сероокись углерода 4—834, 801

Серотонин 4—834; 5—268
 Сероуглерод 4—835, 511, 801; 5—309
 Серпентин 2—1009
 Сервосодержащие фторорганические соединения 5—603
 Сесквитерпены 4—842
 Сесквифульвалены 5—609
 Сефалекс 4—842
 Сечение активации 4—844; 5—1061
 — захвата 4—845, 844
 — образования составного ядра 5—1081, 1082
 — аффективное поперечное 5—1061, 1079
 Сжатие газов 4—845; 1—694
 — жидкостей 1—695
 — твердых тел 1—695
 Сжижение газов — см. Охлаждение
 Сжимаемость веществ 1—686
 Сиалидазы — см. Нейраминидазы
 Сиаловые кислоты 4—852; 3—407
 Сиалопротеиды 4—853
 Сигма-связь 4—854, 979; 1—1021; 5—283, 631
 Сигнальные составы 4—855
 Сидерация 5—333
 Сидерит 2—41; 3—133
 Сидерофильные элементы — см. Геохимическая классификация элементов
 Сидноимины 4—856
 Сидноны 4—855
 Сиенит 5—643
 Сиены 3—1013, 1019
 Сиккаты 4—856
 Сила тока 5—941
 Силаны — см. Кремневодороды
 Силастомеры — см. Кремнийорганические каучуки
 Силены 2—801
 Силикатель 4—857; 1—37
 Силикальцит 4—858
 Силикатные автоклавные материалы 4—857
 Силикаты 4—859
 Силикоз 2—806
 Силиконовые жидкости 3—47
 Силиконы 4—865; 2—809
 — теплофизич. свойства 5—69
 Силикотермия 3—155
 Силины 2—801
 Силициды 4—865; 2—805
 — как огнеупоры 3—648
 Силипирование 2—98
 Силоксаны 4—869; 2—805
 Силоксены 2—254, 805
 Силон 4—125
 Силумин 1—157
 Сильван 4—871
 Сильванит 3—137
 Сильвестрен 4—871
 Сильвестеринолен 4—872
 Сильвин 2—348; 5—685
 Сильвинит 2—348, 351; 5—685
 Симазин — см. Триазины
 Симетон 5—251
 Симетрин 5—251
 Симметрия молекул 4—872
 Симониан реакция 5—764
 Син (приставка) 4—874
 Синальбин 5—152
 Сингулярная точка 4—874
 Синдиотактические полимеры 4—875
 Синергисты (в сельском хоз-ве) 4—877
 Синерезис 4—879; 2—83
 Синигрин 5—152
 «Синий Вурстера» 3—119
 Синильная кислота 4—879; 1—201, 772; 5—309
 Синкалин 5—734
 Синквация (пигменты) 1—88
 Синкол 4—149
 Синнематин В 3—879
 Синтазы 4—882
 Синтаны — см. Дубящие вещества
 Синтез белков 1—387 — см. также Нуклеиновые кислоты, Нуклеопротеиды
 Синтетазы 4—883; 3—561
 Синтетические жирные кислоты — см. Высшие жирные кислоты
 Синтетическое жидкое топливо 4—884
 Синтин 4—885; 5—320
 Синтол 3—727, 731; 5—320
 Синтомицин — см. Левомидетин
 Синциллин 3—879
 Синь Тенара — см. Кобальт синий
 Синэстрол 4—886; 2—405, 946; 5—1023
 Сирингидин 1—260
 Систокс 2—277; 5—522
 Ситаллы 4—886; 5—643
 Ситовый анализ 4—889

Ситостерин 4—1059; 5—446, 447
 Скандиаты 4—893
 Скандий 4—891, 503; 3—137
 — бориды 4—892
 — галогениды 4—893
 — гидрид 4—892
 — гидроокись 4—893
 — карбид 4—892
 — карбонат 4—895
 — нитраты 4—894
 — нитрид 4—892
 — окисл 4—893
 — оксалат 4—895
 — силициды 4—892
 — сульфат 4—895
 — фосфорсодержащие соединения 4—895
 — халькогениды 4—894
 Скатор 4—897; 2—257; 3—185
 Сквален 4—898
 Скелетный никель — см. Реней никель
 Скиллизид 2—122, 123
 Скиммианин 5—617
 Скипидар 4—899
 Склеивание — см. Клеящее действие
 Склеор 2—980
 Склеропротеины 4—900
 Скополамин 4—900
 Скородит 3—348
 Скорость реакции — см. Кинетика химическая
 Скорчинг 4—901
 Скраупа реакция 4—901
 Скрытое изображение фотографическое — см. Фотографические светочувствительные материалы
 Сланцевый деготь — см. Деготь первичный
 Сланцы горючие 4—903; 2—331
 Сливовое масло — см. Жиры растительные
 Слизовая кислота 4—905, 753
 Слизи — см. Камеди
 Сложные реакции 4—905
 Сложные удобрения 4—910; 5—1007
 Слоистые пластики 4—910
 Слюды 4—914; 1—162
 Смазки газообразные 4—916, 920
 — консистентные, опробование 3—752
 — пластичные 4—69, 920
 — твердые 4—916; 920
 Смазочное действие 4—919
 Смазочные материалы 4—920
 Смайлса перегруппировка 4—921
 Смачивание 4—922
 Смачиватель СВ-101 — см. Некаль БХ
 Смеси, масс-спектральный анализ химич. состава 3—63
 Смесители — см. Перемешивание
 Смесь ДД 3—415
 Смешанные удобрения 4—924
 Смешиваемость жидкостей — см. Жидкие системы
 Смещения правило 4—925
 Смитсонит 3—135; 5—860
 Смола абетиновая 4—925
 — древесная 4—926
 — каменноугольная 2—385, 636
 — кумароновая 2—888
 — окситерпеновая 4—927
 — первичная — см. Деготь первичный
 Смолы алкидные 4—927
 — анилино-формальдегидные 4—930
 — глифталевые 4—927
 — дьюристовые 4—937
 — Карбамидные 4—931; 1—188; 5—643
 — кумароно-индоловые 4—931
 — лаковые 5—402
 — меламино-формальдегидные 4—932; 1—189, 192
 — мочевино-формальдегидные 4—933; 1—189, 192
 — нефтяные 4—935
 — новолачные 4—941; 5—402
 — пентафталевые 4—927
 — полиэфирные ненасыщенные 4—230
 — природные 4—936
 — резольные 4—928
 — резольные 4—940; 5—402
 — феноло-альдегидные 4—937; 5—401
 — феноло-формальдегидные 4—938
 — фенольные 5—643
 — форильные 4—188
 — фурановые 4—942; 5—643
 — зноксидные 4—944; 5—643
 Смоляные кислоты 2—587
 Соапсток 4—946

Совелит 5—67
Совкаин 4—946; 2—944
Сода 4—947
— опробование 3—755
Сода кальцинированная 3—378
— каустическая 4—950
— питьевая 3—378
Соевое масло — см. Жиры растительные
Соединение химическое 4—951
Соединения включения 4—951
Сокализаторы 2—485
Соланнин 4—1061
Соласодия 2—731
Соласония 4—1061
Солганал 5—165
Соленин (порох) 2—715
Соли 4—954
— гидролиз 1—918
Солидогены (закрепители окрасок) 2—79
Солидолы 4—956, 71
Солидус — см. Ликвидус и солидус
Солодовый сахар — см. Мальтоза
Соль Грэма 5—519
Соль Курроля 5—519
Соль Мадрелла 5—519
Сольватация 4—956, 513; 5—949
Сольваты 4—956
Сольвент 4—957
Сольволиз 4—958; 1—129, 918
Сольволизация 4—960
Сольсульфон 4—960
Сольсургинин 4—961
Сольютон 5—150
Солная кислота 4—961
Сольеризация 4—968
Сольерное масло 4—968
Соммле перегруппировка 4—969
Соммле реакция 4—970; 2—422
Сонтохин 4—379
Соосадиатели органические 4—972
Соосаждение 4—974; 1—535
Соответственные состояния 4—976
Соответствия принцип (в физико-химич. анализе) 4—977; 5—429
Сополимеризация 4—977, 171, 173, 175, 176; 1—448; 2—1038
Сополимеры 1—697; 4—978
— винилденхлорида с акрилонитрилом 4—137; 5—643
— с бутадиеном 4—138
— с винилацетатом 4—149; 5—643
— с винилхлоридом 4—136
— привитые 4—324
— стиролоа 4—208
— тетрафторэтилена с гексафторпропиленом 5—606
— фторолефинов 5—588
— фторопрена вулканизованные 4—217
Сопряжение связей 4—978
Сорбент 4—981
Сорбиновая кислота 4—981
Сорбит 4—982; 3—254, 255
Сорбитол 4—982
Сорбоза 4—982; 1—821
Сорбозиды 4—982
Сорбция 4—983
— химическая — см. Хемосорбция
Сортность топлива 4—983
Составное ядро 5—1080
Софлоровое масло — см. Жиры растительные
Софолон 4—985
Сохранения массы закон 4—985
Сохранения энергии закон 4—985
Спазмолитин 4—985
Спарин 4—350
(+)—Спартеин — см. Пахикарпин
Спартеин 4—985
Спекание (окислов и силикатов) 4—986; 2—535
Спектр поглощения — см. Поглощение света
Спектральный анализ (атомный эмиссионный) 4—987; 5—892
Спектрограф 4—990
Спектрометр сканирующий 4—483
— ЯМР 4—485
С электрополяриметрия 4—993
Спектроскопия 4—994
— абсорбционная 1—18
— атомно-абсорбционная 5—544
— инфракрасная 2—283
— ультрафиолетовая 5—339
— ядерная гамма-резонансная — см. Ядерная химия, Мессбауэра эффект

Спектрофотометрия 4—994; 5—542, 544
Спектрофотометры 5—543 — см. также Спектрофотометрия
Спектрохимические ряды 5—959
Спектры атомные 1—324
— молекулярные 3—281
— электронного парамагнитного резонанса 5—962
— электронные 5—956
Сперматолиза 2—972
Спермацет — см. Воски
Спермидин 4—996
Спермин 4—996
Сперрилт 4—73
Специфические реагенты 4—997
Спин 4—997; 1—311, 325; 5—1093
Спинастерин 5—447
Спинацен 4—898
Спин-решеточная релаксация 5—962
Спин-спиновая релаксация 5—962
Спирацилин 1—236
Спираны 4—998
Спиростан 4—743
Спиртовое брожение — см. Брожение
Спирты 4—999
— пирилиз 3—1075
— двухатомные — см. Гликоли
— как растворители 4—509
— многоатомные, получение 1—926
— сивушных масел 4—1002
— фторсодержащие 5—598
Сплавы 4—1003
— безстружковый метод анализа 1—427
— углерод, определение в С. 5—321
— фосфор, определение в С. 5—502
Сподомен 2—977; 3—137
Спонтанное деление 5—361
Спонтанное деление 4—1008
Средства борьбы с сорняками — см. Гербициды
Средства воспаления 4—1008
— инцинирования 4—1009
Средство к электрону 4—1010
Стабилизаторы поликонденсации 4—157
— фотографические — см. Противовуализирующие вещества и Стабилизирующие вещества
Стабилизаторы эмульсий 5—1001
Стабилизаторы-диспергенты 4—332
Стабилизация дисперсных систем 4—1011
— полимеров 4—1012
Стабилизирующие вещества (в фотографии) 4—1015
Стабильные изотопы — см. Изотопы
Сталь коррозионностойкая 5—640
Сталь — см. Железо, сплавы
Сталь, опробование 3—756
— углерод, определение в С. 5—321
— фосфор, определение в С. 5—502
— химико-термич. обработка 5—85
Стандартные образцы 4—1017
Стандартные состояния 4—1018; 1—91; 5—98
Стандартные титрованные растворы 4—1018; 5—192, 201
Стандарт-титры — см. Стандартные титрованные растворы
Станнаты 3—738
Станнин 3—135, 737
Станниты 3—738
Станнометан 3—738
Станнопалладит 3—845
Станенор 3—879
Старение коллоидных систем 2—607
— масла 3—41
— полимеров 4—1020
— резины 4—611; 2—493
Статистическая термодинамика 4—1022
Стафилин 3—879; 4—777
Стахион 4—1026, 347; 1—428, 880
Стахиоза 5—567
Стеариновая кислота 4—1026; 1—709, 904
Стеароловая кислота 4—1027
Стеаронитрил 3—494
Стеатит 4—1027; 2—539, 541
Стекло 4—1027
— безстружковый метод анализа 1—427
Стекло боросиликатное термостойкое 5—643
— кварцевое 4—1036; 2—821; 5—643
— конденсированное 2—821
— растворимое 4—1037
Стеклование полимеров 4—1038
Стекловолокнит 4—1046; 5—405
Стекловолокно 4—1040
Стеклообразное состояние 1—213
Стеклопластики 4—1044
Стеклотекстолиты — см. Стеклопластики

Стекланная вата, опробование 3—756
— — — и маты 5—67
Стекланный электрод 4—1048
Стелленты 2—620
Степень диссоциации 4—1049
Стереоблокполимеры 4—1053
Стереометрия 4—1049
Стереорегулярные полимеры 4—1053
Стереохимическая индикация 2—443
Стереохимия 4—1053; 5—665
Стеретит 4—892
Стерины 4—1058; 5—446
Стерические препятствия — см. Пространственные затруднения
Стерический фактор 4—1060; 2—564
Стеркобилин 3—1026
Стеркобилинген 3—1026
Стеркуловая кислота 5—854
Стероидные алкалоиды 4—1060
Стероидные гормоны 1—996
Стеронды 4—1062; 3—586
Стеролсульфатаз 4—1112
Стероиды — см. Стерины
Стефанин 1—273
Стефанит 4—811
Стефена реакция 4—1063
Стехиометрическое число 4—1063
Стехиометрия 4—1065
Стибин — см. Сурьмянистый водород
Стибины 4—1065
Стибнокант 4—1124
Стибнопалладит 3—845
Стибнит 4—1125
Стивенса перегруппировка 4—1066
Стивенса реакция 2—422
Стигмастерин 4—1059; 5—446
Стилометр 4—990
Стиломитин 4—412
Стилоскоп 4—989
Стильбазо 4—1068
Стильбен 4—1069
Стильбестрол — см. Диэтилстильбестрол
Стимуляторы роста растений — см. Регуляторы роста растений
Стипидиновая кислота 1—243
Стиптицин 2—738
Стипитол 2—738
Стиратитол 1—223
Стирол 4—1069; 1—290
— тиооксис 5—161
Стифиновая кислота 4—1071
Стиварол 3—786
Стокса закон 5—541
Стопин 4—1071
Сточных вод очистка — см. Воды сточные
Стрептоза 3—324
Стрептокиназа 4—43
Стрептомицин 4—1071; 1—235
Стрептомицин В — см. Маннозидострептомицин
Стрептотрицины 4—1072
Стрептоид 4—1073, 1094; 2—947
Стрихин 4—1074; 1—117; 5—268
Стробан 4—218
Стронцианит 3—139; 4—1075
Стронций 4—1074; 3—139; 5—909
— аммиакат 4—1077
— галогениды 4—1076
— гидрид 4—1077
— карбид 4—1077
— карбонат 4—1077
— нитрат 4—1077
— нитрид 4—1077
— оксиды 4—1076
— перхлорат 5—712, 713
— сульфат 4—1077
— сульфид 4—1077, 1104
— титанат 5—190
Строфантин 1—959
Строфантин 4—1079; 1—959
Строфантобиоза 1—959
Структура валентная 4—617
— твердого тела 5—41, 426
Структурирование полимеров 4—1081
— в дисперсных системах 4—1083
Структуры надмолекулярные полимеров 4—1084
Студин 4—1085; 1—827; 2—82
Стурин 4—371
Суберилловый спирт 5—845
Субериновая кислота 4—340
Суберол 5—845
Суберон 5—845
Субехолин 4—1086
Сублимация 4—1087; 5—41
Сублилин 4—1087
Сукцинатдегидрогеназа 4—1088
Сукцинимид 4—1089
Сукцинилхолин 1—1162

Термомеханическое исследование полимеров 5—103
 Термонатрит 4—947
 Термопластические пленки (в фотографии) — см. Фотографические светочувствительные материалы
 Термопласты 4—294
 Терморегулирующие устройства — см. Регулирование автоматическое производственных процессов
 Термостойкость полимеров 5—75
 Термофосфаты 5—104
 Термохимия 5—104, 96
 Термоядерная эмиссия 3—162
 Термоядерное горючее 5—1078
 Термоядерные взрывы 5—108
 Термоядерные реакции 5—108
 — в звездах 5—107
 Тернамид А 4—125
 Терпентин — см. Живница
 Терпены 5—110
 — полутерпены — см. Сесквитерпены
 Терпин 5—111
 Терпингидрат 5—111
 Терпинендигидрохлорид 5—295
 Терпинены 5—112
 Терпинен 5—112; 4—1220
 Терпинолен 5—113
 Терпимидин — см. Окситетрациклин
 Тестостерон 5—114; 1—223; 2—405; 3—586
 — пропионат 3—587
 Тетамон 2—945
 Тетраалкилтиурамдисульфиды 5—204
 Тетраарилсилкат 5—69
 Тетрабромметан 4—504
 Тетрабутилсилан 2—815
 Тетрабутоксилан 2—816
 Тетрагидроацетиновая кислота 2—587
 Тетрагидробензол 5—844
 1, 2, 3, 4-Тетрагидронафталин — см. Тетралин
 Тетрагидро-2-пирон 2—912
 Тетрагидропиррол 4—32
 Тетрагидрофатдегидрогеназа 5—454
 Тетрагидрофлиевая кислота 5—462
 Тетрагидрофуран 5—114; 4—509
 Тетрагидро-2-фуранон 2—912
 Тетрагидрохинолины 5—115
 Тетрадецилакрилат 1—88
 Тетрадимит 5—54
 Тетразен 5—116; 2—270
 Тетразины 5—116
 Тетразол 5—117
 3, 5, 3', 5'-Тетраолитронин 5—174
 Тетраокан хлоридрат 1—1113
 Н-Тетраоктан 4—285
 Тетра-О-крезилосилан 2—816
 Тетралин 5—117; 4—509
 1, 2, 4, 5-Тетраметилбензол 1—1217
 Тетраметил-п-бензохинон 5—883
 Тетраметилдиаминбензофенон 3—251
 Тетраметилен 5—837
 Тетраметиленидмин 4—413
 Тетраметиленидсульфотетрамин 2—123
 Тетраметиленидмин 4—32
 Тетраметиленид — см. Тетрагидрофуран
 Тетраметиленидсульфид 5—171
 Тетраметилполметан 3—890
 Тетраметилполфосфонийхлорид 5—118
 Тетраметилсилан 2—815
 Тетраметилтиурамсульфид 5—611
 Тетраметоксилан 2—816
 Тетранитрометан 5—118; 3—535
 2, 4, 6, N-Тетранитро-N-метиламинобензол 5—125
 Тетранитропентаэритрит 5—119
 1, 3, 5, 7-Тетранитро-1, 3, 5, 7-тетраэциклоктан 3—721
 1, 2, 5, 8-Тетраоксикантрахинон 5—676
 Тетраоксикантрахиноны 5—120
 Тетраоксиметиллен 5—464
 Тетраоксикхинон 5—47
 3, 7, 8, 12-Тетраоксикислотная кислота 2—49
 Тетраолифосфорная кислота 5—519
 Тетрапропилсилан 2—815
 Тетрапропоксилан 2—816
 Тетраровые кислоты 5—126
 Тетратан — см. Тетрафенилметан
 Тетрафениларсония хлорид 5—120
 Тетрафенилборнатрий 5—120
 Тетрафенилметан 5—121
 Тетрафенилсилан 2—815
 Тетрафенилэтилен, тиоокись 5—161
 Тетрафеноксилан 2—816

Тетрафосфорилдекахлорид 5—498
 Тетрафторгидразин 5—579, 580
 Тетрафторэтилен 5—121
 1, 4, 5, 8-Тетрахлорантрахинон 5—703
 Тетрахлор-п-бензохинон 5—683
 Тетрахлорметан 5—313
 Тетрахлоретан 5—122; 4—509
 Тетрахлорэтилен 4—375, 509
 Тетрацилин 5—123; 1—236
 Тетраэтилдитиопиррофосфат 5—524
 Тетраэтилолово 1—247
 Тетраэтилпрофосфат 5—124
 Тетраэтилсвинце 5—124; 1—247
 Тетраэтилсилан 2—815
 Тетраэтилтиурамдисульфид 5—127
 Тетраэтоксилан 2—816
 Тетридин 5—124
 Тетрил 5—125; 1—562, 563
 Тетритолы — см. Тетриты
 Тетриты 3—254; 5—126
 Тетрозы 5—125, 300; 3—320
 Тетроловая кислота 5—126
 Тетроновые кислоты 5—127, 126
 Тетруоновые кислоты 5—365
 Тетурам 5—127
 Тефлон — см. Политетрафторэтилен
 Технеций 5—128; 4—477
 — галогениды 5—129
 — двуокись 5—129
 — карбид 5—130
 — пентакарбонил 5—130
 — селениды 5—129
 — сульфид 5—129
 — циклопентадиенил 5—130
 Техника безопасности 5—130
 Технический анализ 5—136
 Тиа (приставка) 5—828
 Тиабендазол 4—377
 Тиадикарбодиазин 4—795
 Тиазин 1—57
 Тиазиновые красители 5—138
 Тиазол 5—139
 Тиазоло (приставка) 5—828
 Тиазоловый желтый Ж 5—190
 Тиазолы (ускорители вулканизации) 1—672
 Тиакрбодиазин 4—795
 Тиамин 5—140; 1—246
 Тиаминбромид 5—140
 Тиаминдифосфат 5—141
 Тиаминмононитрат 5—140
 Тиамин-пирозофосфиназа 2—558
 Тиапентакарбодиазин 4—795
 Тиарген 4—23
 Тиатетракарбодиазин 4—795
 Тиатрикарбодиазин 4—795
 Тиациан 4—795
 Тибетолит 5—142; 1—1219; 3—363
 Тибон 5—150
 Тигельная проба 4—338
 Тиглиновая кислота 1—221
 Тигогенин 4—744
 Тигонин 4—744
 1-(α -Тиенил)-4, 4, 4-трифторбутандион-1, 3 5—62
 Тираны 5—161
 Тиксотропия 5—142
 — высокомолекулярных соединений 5—143
 Тиманит 4—779
 Тимет 2—277; 5—524
 Тимидиловые кислоты — см. Тимиди-фосфорные кислоты
 Тимидин 5—145; 3—603
 Тимидин-5-монофосфат 3—611
 Тимидинфосфорные кислоты 5—146
 Тимин 5—147; 1—58; 3—592, 1063
 Тиминоза 1—1046
 Тимкенаалой 2—14
 Тимол 5—148; 4—375
 Тиндаля явление 5—148; 3—758
 Тинидур 2—14
 Тинкал 3—367
 Тиаальдегиды 5—149
 1-Тиаальдозы 5—165
 Тиаацетазон 5—150
 Тиаацетамид 5—151
 Тиобуреты 1—444
 Тиобутиролактон 5—157
 6-Тиовалеролактон 5—157
 3-Тиогексоза 5—165
 Тиогликозиды 5—151
 Тиогликолевая кислота 5—152
 Тиогликоляниды 5—153
 1-Тиоглюкоза 5—165
 Тиодан 5—731
 Тиодеметон 5—522
 Тиодифениламин 5—407
 Тиозоцианаты — см. Изотиоцианаты
 Тионидиго 5—153

Тионидигоидные красители 5—153
 Тионидоксил 3—708
 Тиокарбаматы 5—154, 155
 Тиокарбамид — см. Тиомочевина
 Тиокарбаминные кислоты 5—154
 Тиокарбанил 1—1167; 5—457
 Тиокарбонаты 5—309
 Тиокарбонилхлорид 5—170
 Тиокарбоновые кислоты — см. Тио-кислоты органические
 Тиокармин Р. 5—139
 Тиокетоны 5—149
 Тиокислоты органические 5—155
 Тиокол 5—156
 Тиоколы 4—607 — см. также Полисуль-фидные каучуки
 Тиокрон 5—524
 Тиоктовая кислота 2—974
 Тиолактон 5—156
 Тиоловые кислоты 5—155
 Тиоловые соединения 1—248; 3—653
 Тиолы — см. Меркаптаны
 Тиометон 5—522
 Тиомонадугольная кислота 5—309
 Тиомочевина 5—158
 — соединения включения 4—953
 Тионал 5—159
 Тионафен 2—386 — см. также Бензо-тиофен
 2-Тионафен-1-аценафениндиго 5—153
 2-Тионафен-2-индолиндиго 5—153
 2-Тионафен-3-индолиндиго 5—153
 Тионедоокись углерода 5—309
 Тионид 5—160
 Тионил, галогениды 5—160; 4—801
 Тионин 5—138
 Тионовые кислоты 5—155
 Тионил 5—407
 Тиоокиси олефинов 5—161
 Тиоокиси углерода 5—309
 Тиооксин 5—164
 Тиопентабарбитал — см. Тиопенталнат-рий
 Тиопентал 2—942
 Тиопенталнатрий 5—164; 1—372
 6-Тиопропиолактон 5—157
 Тиосахара 5—164
 Тиосемикарбазид 5—166
 Тиосерная кислота 5—166
 Тиосернистая кислота 4—800
 Тиоспирты — см. Меркаптаны
 Тиосульфаты 5—166
 Тиотал — см. Тиопенталнатрий
 ТноТФФ 2—403, 948
 Тноугольные кислоты 5—309, 331
 Тнофан 5—171
 Тнофен 5—167
 Тнофенол 5—169
 Тнофильные элементы 1—840
 Тнофос — см. Фосфорорганические ин-сектициды
 Тнофостен 5—170, 331
 Тнофосорилхлорид 5—499
 Тнофосористая кислота 5—493
 Тнофосфорная кислота 5—493
 Тнохром 5—140
 Тноциан — см. Родан
 Тноцианаты 5—170
 Тноцианастая ртуть 4—706
 Тноциановая кислота 5—309 — см. так-же Роданистоводородная кислота
 Тноэпихлоргидрин, тноокись 5—161
 Тноэфиры 5—171
 Типов теория 5—172; 4—440
 Типографские сплавы 4—769; 5—866
 Тирамин 5—176
 Тиреоглобулин 5—174
 Тиреоидин 4—290
 Тиреоидные гормоны 5—174
 Тиреотропный гормон 5—175
 Тирозин 5—175; 174; 1—180
 Тироксин 5—174 — см. также Препара-ты иода
 Тиронины изолированные 5—174, 175
 Тиротридин 5—176
 Тироуксусные кислоты 5—175
 Тироцидины 1—1005
 Титан 5—176, 49, 641
 — бориды 5—480
 — галогениды 5—183
 — гидрид 5—179
 — двуокись 3—1013, 1015
 — карбид 2—425; 5—45, 179
 — нитрид 5—179
 — окислы 5—185
 — селениды 5—180
 — силициды 4—868; 5—180
 — сплавы 5—187, 641
 — сульфат 5—181
 — сульфиды 4—1105; 5—180

Триптофан 5—268
Тритан 5—271
Тританол 5—271
Тритий 5—269
Тритил 5—270
Тритилхлорид 5—273
Тритион 5—524
Тритон 5—270
«Тритон В» 1—211
«Тритон F» 1—211
Трифениламин 5—270
Трифенилен 2—399
Трифенилкарбинол 5—271
Трифенилметан 5—271
Трифенилметановые красители 5—272 — см. также Триарилметановые красители
Трифенилметанол — см. Трифенилкарбинол
4, 4', 4''-Трифенилметантриизоцианат 2—207
Трифенилметил 5—272, 322
Трифенилсилан 2—814
Трифенилфосфат 4—47
Трифенилфосфит 5—273
Трифенилхлорметан 5—273
Трифосген 1—819
Три-(2-этилгексил) фосфат 4—47
Трифосфены 5—480
Трифосфоинозитиды 2—274
Трифосфопиридиннуклеотиды — см. Никотинамиднуклеотидные коферменты и Кодедригогеназы
Трифторацетальдегид 5—274
Трифторнафтуксусная кислота 5—274
Трифторнитрозометан 5—275
Трифторуксусная кислота 5—276
Трифторуксусный ангидрид 5—276
Трифторхлорэтилен 5—277
Трифторэтилен 5—278
Трихлорметан — см. Хлороформ
Трихлорметафос 5—524
Трихлорметафос-3 5—524
Трихлорнитрометан 5—278 — см. также Хлорпирин
Трихлорофен 5—525
ω, ω, ω'-Трихлортолуол 1—417
β, β', β''-Трихлортриетиламин 2—402; 3—814 — см. также Азотистые нитриты
Трихлоруксусная кислота 5—729
2, 4, 5-Трихлорфеноксисоединения 5—699
2, 4, 5-Трихлорфенокси-γ-масляная кислота 5—394
2, 4, 5-Трихлорфеноксипропионовая кислота 5—394
2, 4, 5-Трихлорфеноксиуксусная кислота 5—278
Трихлорфосфазополихлоруглеводороды 5—470
Трихлорфосфазосоединения 5—470
Трихлорциануровая кислота 1—365
Трихлорэтаналь 5—699
Трихлорэтилен 5—278; 4—509
Трихлорэтилфосфат 4—47
Трихлоресминовая кислота 4—34
Трихлоридин 5—279
Трихлорнафид 5—280
Трициклодекан 1—26
Триэтанол 5—251
Триэтанолламин 5—280, 1026
Триэтилалюминий 5—281
Триэтилбор 5—281
Триэтилглицеролидиаприлат 4—47
Триэтиловый эфир борной кислоты 5—282
Триэтилвинцен хлористый 1—247
Триэтилфосфит 5—282
Триэтилхлорсилан 2—814
Триэтилхлорсилан 2—815
Триэтоксисилан 1—458
Тройная связь 5—283, 632
Тройная точка 5—284; 1—17
Тройные системы 5—285, 217; 429; 2—967
Тролен 5—524
Тромбин 5—287
Тромбозан 1—1115
Тромбокиназа — см. Тромбин
Тромексан 3—417
Трона 3—379; 4—947
Тропан 1—116
Тропадин 5—288; 2—943
Тропеолины 5—288
Тропилий 5—289
Троповая кислота 5—291
Трополоны 5—291
Тропомиины 5—292
Тропон 5—293

Тротил 1—562, 563, см. также Тринитротолуол
Тубазид 5—293; 2—948
Тубокурарин 5—294; 1—117, 122
Тугоплавкие металлы 4—268, 601
Тудуранин 1—273
Туйадикарбоновая кислота 5—295
α-Туйакетоновая кислота 5—295
Туйан 5—294
Туйон 5—295
Туйон 5—295
Тукосмеси — см. Смешанные удобрения
Тулий — см. Лантаниды
D-Тулоза 1—821
Туманы — см. Аэрозоли
Тунговое масло 3—28 — см. также Жиры растительные
Туннельный эффект 2—518
Туранит 1—524
Турбидиметрия 3—430; 5—542
Турбодетандеры 4—526
Тунпилины 1—243
Тэн 1—562
ТЭТ 2—403
Тетамон 5—296
ТЭФ 2—403
Тюмунит 1—524; 3—137

У

Уайт-спирит 5—297; 2—963
Убихиноны 5—297; 3—658
Уваровит 5—739
Увятиновая кислота 3—105
Угарный газ — см. Углерод, окись
Уги реакции 5—298
Углеводород Дильса 5—446
— Чичибабина 5—891; 4—444
— Шленка 4—444
Углеводородные масла 3—44
Углеводороды, ангидридная точка 1—230
— окисление 3—664
— октановое число 3—719
— пиролиз 3—1073
— цетановое число 5—823
— энергия C—H-связей 3—669
Углеводороды, ароматические 1—290; 3—442, 443, 444
— газообразные, конверсия 2—675
— галогенозамещенные 1—784
— как растворители 4—509
— нафеновые 3—395, 444
— непредельные 3—425, 440, 441, 442
— предельные 4—284; 3—438
— этиленовые 5—1037
Углеводы 5—299
— обмен в организме 3—623
Углекислый газ — см. Углерод, двуокись
Углерод 5—303
— асимметрический атом 1—296
— галогениды 5—313, 308
— двуокись 5—314; 3—822
— диселенит 5—309
— изотопный обмен 2—194
— недоокис 3—404
— окись 5—318, 308
— конверсия 2—676
— определение в органич. соединениях 5—316, 991
— в чугунах, сталях и сплавах 5—321
— сероокис 4—834, 801
— сульфиды 5—309
— тионедоокис 4—801; 5—309
— тиноокис 4—801; 5—309
— халькогениды 5—309
Углерод и водород, определение 5—316
— трехвалентный, соединения 5—322
— четыреххлористый 5—313; 4—375, 509
Углеродистые огнеупоры 3—647
Угли бурые 5—323; 2—331
— ископаемые — см. Ископаемое твердое топливо
— каменные 5—325; 2—331
Уголь активный — см. Активный уголь
— древесный 5—328
Угольная кислота 5—328
— производные 5—329
Угольный ангидрид — см. Углерод, двуокись
Удобрение зеленое 5—333
Удобрения 5—331
— азотные 1—79; 5—332
— бактериальные 5—333
— борные 1—458
— жидкие 2—58
— калийные 2—351; 5—332
— марганцовые 3—235
— медные 3—235
— минеральные 3—244; 5—332
— молибденовые 3—235
— сложные 4—910
— смешанные 4—924
— фосфорные 5—520; 104, 332
— цинковые 3—235
Узаромоеисиневая кислота 4—34
Уксусная кислота 5—334; 4—511
— азид 1—56
— изоамиловый эфир — см. Изоамилацетат
— амид — см. Ацетамид
— амиловый эфир — см. Амилацетат
— нитрил — см. Ацетонитрил
— соли — см. Ацетаты
— хлорангидрид — см. Ацетил хлористый
Уксусноэтиловый эфир 5—1029
Уксусный альдегид 1—339
Уксусный ангидрид 5—335; 4—511
Улексит 1—451
Ульмана конденсация 5—336
Ульмана реакция 5—337
Ультрамарин — см. Пигменты
Ультрамикроскопия 5—338
Ультрамикрхимический анализ 5—338
Ультрапен 3—879
Ультрафильтрация — см. Фильтрация
Ультрафильтры 5—444
Ультрафиолетовая спектроскопия 5—339
Ультрафосфаты 5—518, 520
Ультрацентрифугирование — см. Центрифугирование
Умбра 3—1013, 1019
Умчагине воды — см. Водоподготовка
Ундекактон 5—341, 142; 1—1220
Ундекан 4—125
Ундеканаль — см. Ундециловый альдегид
Ундекановая кислота 1—709
Ундеканол-1 — см. Ундециловый спирт
Ундециловый альдегид 5—341
Ундециловый спирт 5—342
Унитарная система 5—342
Унигил 5—342; 1—248
Управляющие стержни 5—1086
Упрочнение материалов 4—68
Упругий гистерезис 5—343
Упругое последствие 5—343
Упругое рассеяние частиц 5—1079
Упругость 5—343; 3—163, 205
Уразол 1—444
Урамид 5—365
Уран 5—344; 1—98; 3—137; 4—464, 478
— бориды 5—348
— галогениды 5—350, 347
— гидрид 5—347
— карбиды 2—425; 5—347
— нитриды 5—347
— окислы 5—353, 346
— перекиси 5—354
— радиоактивный ряд 4—473
— силициды 5—347
— сплавы 5—354
— сульфиды 4—1107; 5—348
— фосфиды 5—476
Уранаты 5—346
Уранил 5—346, 348
Уранинит 3—137; 4—465; 5—344
Урановая кислота 5—346
Урановая смола 4—465; 5—344
Урановые черны 4—465
Уратоксидаза 5—364
Урацил 5—356; 1—58; 2—404; 3—1063
Урацилдоксирибозид 3—603
Урацилрибозид 5—361
Уреаз 5—357, 417
6-Уреидоорнитин 5—888
Уреидоформамид 1—443
Уреиды 5—357
Урепаны 5—358, 359
Уретан 5—357
Уретановые каучуки 5—358
Уретаны 5—360
Уридин 5—361; 3—603
Уридиндифосфатглюкоза 5—361
Уридиндифосфатсахара — см. Уридиновые коферменты
Уридиндифосфорная кислота 3—611; 5—363
Уридинмонофосфорные кислоты 3—611; 5—363
Уридиновые коферменты 5—362
Уридинтрифосфорная кислота 3—611; 5—363
Уридин-2'-и 3'-фосфат (смесь изомеров) 3—611
Уридинфосфорные кислоты 5—363

Уриказа 5—364
Уробилин 2—761; 3—1026
Уробилиноген 3—1026
Уровни энергии 1—309, 322; 2—103, 515, 519; 4—873; 5—958, 1082, 1093
— выхождение 2—519; 4—873
— расщепление 1—324; 2—103, 519; 5—902, 957
— тонкая структура 2—519
Уровые кислоты 5—357
Уродан 5—365
Урозин 5—365
Урокиназа 4—43
Урокон 4—652
Уроновые кислоты 5—365; 1—141, 824; 3—323
Уропорфирин 4—276
Уроптерин 2—878
Уросульфат 5—365; 4—1094
Уротропин — см. Гексаметилентетрамин
Урсан 4—743
Урсодезоксихолевая кислота 2—49
Урушил 5—365
Усиление фотографическое 5—366
Ускорители частиц 2—335
Условное топливо — см. Топливо
Усталость материалов 3—209
— полимеров — см. Утомление полимеров
Утомление полимеров 5—367
«Утяжеления эффект» 3—771

Ф

ФАА (прессовочный материал) 4—943
Фавас 5—870
Фаворского перегруппировка 5—369
Фаворского реакция 5—372
ФАГ (прессовочный материал) 4—943
Фаз правило 5—373
Фаза (в термодинамике) 5—374; 1—867
Фазовая диаграмма (в химии) 5—374; 1—1082
Фазовая перекристаллизация 5—82, 83
Фазовое равновесие 5—374
Фазовые превращения полимеров 5—374
Фазовый анализ 5—375
Ф-Фазы 3—143
Фазы внедрения 3—167
— Лавеса 3—144
— никель — арсениды 3—145
Фактис 5—376
q-Фактор 5—961, 962
Фактор накопления 2—91
Фанодорм 5—377; 1—372
Фантолид 1—1219; 3—343
Фаолит 5—377, 406
Фарадея законы 5—378, 939
α-Фарнезен 4—842
Фарфор 5—379; 2—537
ФАС (прессовочный материал) 4—943
Фаянс 5—380; 2—537
Фаянса — Пайета — Хана правило 5—380
Фелинга реактив 5—381
Фелландрены 5—381
Фенадон 5—382; 2—943
Феназин 5—382, 682
— производные 2—761
α-Феназинкарбоновая кислота 2—761
Феназиновые красители — см. Азино-вые красители
Феназон 5—696
Фенакит 1—421; 3—137
Фейакон 5—383
Фейамин 5—383
Фенантрен 5—383; 1—290; 2—386
Фенантренин 5—384, 683
o-Фенантролин 5—384
Фенарсазин 5—384
Фенасал 4—377
Фенатин 5—385
Фенацетин 5—385; 2—943
Фенбенициллин 3—879
Фенерган 5—385, 1029
Фенетидины 5—386
Фенетициллин 3—879
Фенетол 5—386
Фенидим 3—331
Фенидон 4—396
1-Фенил-1 1—405
9-Фенил-2 — см. Фенилфлуорон
Фенилакрилат 1—88
β-Фенилакриловая кислота 2—716
α-Фенилакриловая кислота 5—291
β-Фенилакролеин 2—717
Фенилаланин 5—386; 1—180
Фениламин 1—228
3-Фенил-7-аминокумарин 5—461

N-Фениламиноуксусная кислота — см. N-Фенилглицин
4-Фениланилин 1—179
N-Фенилантрахионовая кислота 1—264
Фениларсиноксид 5—389
Фениларсоновая кислота 5—387; 3—767
Фенилацетилен 5—387; 1—290
Фенилбензол 1—1163
Фенилбутанон 1—491
Фенилгидразин 5—387
N-Фенилгидроксамин 5—388
N-Фенилгликоколь 1—227; 5—389
Фенилгликолевая кислота 3—237
N-Фенилглицин 5—389; 1—227
Фенилглицин-о-карбоновая кислота 1—264
Фенилгидрохлорарсин 5—389
Фениленидиамин 5—389
n-Фениленидиопиридат 2—207
Фенилизонанат 5—390, 2—207
Фенилин 5—390
2-Фенилиндандион-1,3 5—390
Фенилкарбинол 1—395
Фенилмеркаптан 5—169
Фенилмеркурацетат 4—290, 291; 5—612
Фенилмеркурборид 1—367
Фенилмеркур 1, 2, 3, 4, 7, 7-гексахлор-бицикло-(2, 2, 1)-гептендикарбосимид 4—291
Фенилмеркурнитрат 1—367
Фенилмеркуртризаноламинлактат 4—291
Фенилмеркурхлорид 1—367
эритро-1-Фенил-2-метилпропанол 5—1052
1-Фенилметилкарбинол 5—393
Фенилметилэфир 1—227
Фенилнитрамин 3—499
Фенилнитрометан 5—391
Фенил-α-оксисбензилкетон 1—407
α-Фенил-β-оксипропионовая кислота 5—291
3-Фенилпропанол-1 — см. Гидрокоричный спирт
Фенилпропиловый спирт 5—391; 1—912
α-Фенилпропионовый альдегид 1—898
β-Фенилпропионовый альдегид 1—912
Фенилсульфиновая кислота 1—414
Фенилтиосемикарбазид 5—391
Фенилтиоуретанцеллюлоза 5—799
Фенилтрихлорсилан 2—814
Фенилтризтоксисилан 2—815
Фенилуксусная кислота 5—392
Фенилуксусный альдегид 1—1220
Фенилфлуорон 5—392
N-Фенилформамид 5—466
α-Фенилхромон 5—451
Фенилциклопропан 5—852
2-Фенилэтанол — см. Фенилэтиловый спирт
β-Фенилэтанол 5—1033
Фенилэтилен 4—1069
β-Фенилэтилметилкетон 1—394
Фенилэтиловый спирт 5—393; 1—1220
N-Фенилэтил-β-хлорпропионамид 5—383
Фенитоин 1—1168
Феницин 5—683
Фенкаптон 5—524
Фенобарбитал 2—997
Феноксазин 5—393; 682; 2—769
Феноксалилкарбоновые кислоты 5—393
α-Феноксисбензилпенициллин 3—879, 885
Феноксисбензол 1—1165
Феноксимасляные кислоты 5—394
Феноксиметилпенициллин 3—879, 885
α-Феноксипропилпенициллин 3—879
Феноксипропионовые кислоты 5—394
α-Феноксизетилпенициллин 3—879, 885
Фенол 5—395, 398; 1—366
Феноловый красный 5—254
Фенолоксиды 5—396; 3—699
Фенолфталеин 5—397
Фенолы 5—397
Фенольные воды 5—399
Фенольные масла 5—400
Фенопласты 5—401
Фентиазин 5—407, 682; 1—57; 4—377
Фентиазон 5—407
Фентион 5—522
Фентоламин 4—564
Фенурон 3—331
Фенхелевое сладкое масло 5—1053
Фенхены 5—408
Фенхидиловый спирт — см. Фенхол
Фенхол 5—408
Фенхон 5—409
Фенхопинакон 5—409
Ферберит 3—135

Фергусонит 2—337
Фермент Шардингера 2—873
Ферментативные методы анализа 5—409
Ферментативные реакции 5—409, 414
Ферментация — см. Брожение
Ферменты 5—412; 1—436, 950; 2—561
— номенклатура и классификация 3—559
Ферменты пектиновые 3—875
— пиродиксолевые 3—1058
— протеолитические — см. Пептид-гидролазы
Ферми частицы 2—520
Ферми — Дирака статистика 2—524
Фермий — см. Актиниды
Ферраты 2—18, 46
Ферредоксин 5—421
Ферримангнетизм 2—1021
Феррит — см. α-Железо
Ферритин 5—422
Ферриты 5—422; 2—19, 1021, 1022; 4—250
Ферробор 2—33
Феррованадий 2—34
Ферровольфрам 2—34
Ферромагнетизм 3—163, 629 — см. также Магнитные свойства
Ферромарганец 2—34
Ферромолибден 2—35
Феррон 2—291
Феррониобий 2—35
Ферроплатина 4—73
Ферросилиций 2—35
Феррославы — см. Железо, сплавы
— опробование 3—757
— производство 5—952
Ферротанталонобий 5—31
Ферротеллурит 5—54
Ферротитан 2—36
Феррофосфор 2—37
Феррохром 2—36; 5—743, 749
Ферроцен 5—423, 804
Ферроценометрия 5—424
Ферроцирконий 2—37
Фетун 5—424
Фибрин — см. Фибриноген
Фибриноген 5—424, 287; 1—976
Фибринолиз 4—43
Фибринолизин — см. Плазмин
Фибровиль 4—149
Фиброин 5—425
Физалин 2—455
Физико-химическая механика 5—426
Физико-химические диаграммы 5—428
Физико-химические методы анализа 5—428
Физико-химический анализ 5—428, 432
Физиологический раствор 2—180
Физическая химия 5—431, 665
Физостигмин 5—913
Фикенчера константа 4—147
Фикобилины 5—721, 762
Фиковитрин 3—1026; 5—547
Фиксажи 5—433
Фиксаны — см. Стандартные титрованные растворы
Фиксирование фотографическое 5—433
Фильтрация 5—434
— центробежная 5—808
Фильтрование — см. Фильтрация
Фильтры промышленные 5—437
Финкельштейна реакция 5—445
Фитин 2—273 — см. также Фитиновая кислота
Фитиновая кислота 5—445
Фитиос 5—524
Фитогликолинд 2—275
Фитостерин 5—446
Фиттига реакция 5—447
Фишера реакция 5—448; 4—898
Фишера — Килиани циангидринный метод 5—449
Фишера — Троппа синтез 5—449
Флабеллин 4—777
Флавакридин 4—23; 5—266
Флаван 1—594
Флаванол 2—759; 5—452
Флавантрон — см. Флавантрон
Флавантрон 5—450
Флавинадениндинуклеотид 5—453
Флавиномононуклеотид 5—450
Флавиноксиды — см. Флавиновые коферменты
Флавиновые коферменты 5—450, 453; 3—658
Флавоны 5—451, 452; 1—594
Флавоноиды 5—452; 2—759
Флавонолы 2—759; 5—451

Флавононы 2—759; 5—452
 Флавоны 2—759; 8—1026; 5—452
 Флавопротениды 5—453
 Флавопурпурин 5—454
 Флиндерсиамин 5—617
 Флобафен 1—1214
 Флогистона теория 5—663
 Флогит 4—915
 Флорацетифенон 3—693
 Флора температура 4—523
 Флороглюцин 5—455
 Флотация 5—455; 3—633
 Флотомашини 5—458
 Флоторагенты — см. Флотация
 Флуметиазид 4—1096
 Флуорен 5—460; 2—886
 Флуоресцентные 5—460, 1014; 2—872
 Флуоресцентные красители 5—460
 Флуоресценция — см. Фотолюминесценция
 Флуориметрия 5—892
 Флуорокурин 1—117
 Флюаты 2—802
 Флюметазид 5—727
 Флюорит 2—371; 5—45, 572
 Фозолон 5—524
 β-Фокохолевая кислота 2—49
 Фолевая кислота — см. Фолиевая кислота
 Фолиевая кислота 5—462; 4—246; 2—404
 Фолина метод 5—463
 Фолина реактив 5—463
 Фолитин 5—524
 Фоликулин — см. Эстрон
 Фоликулины — см. Эстрогенные гормоны
 Фоликулостимулирующий гормон (ФСГ) 1—987, 996
 Фольга оловянная 3—735
 Фомероль 1—366
 Фононы 3—124
 Форат 5—524
 Форноденсат — см. Форполимер
 Форноконтаты 2—487
 Формалин 5—463
 Формаль 1—339 — см. также Формалин
 Формальдегид 5—464
 Формамид 5—466; 1—167
 Формвар 4—135
 Формиаты 5—466
 Формилдиметилламин 1—1124
 Формилмочевина 5—357
 Формилуксусная кислота 1—137
 Формилфторид 5—467
 Формонитрил — см. Синильная кислота
 Форон 5—467
 Форполимер 5—467
 Форпродукт — см. Форполимер
 Форстерит 2—539, 541, 1009
 Форстеритовые огнеупоры 3—646
 Фосарбин 4—26
 Фосген 5—469, 319; 3—814
 Фосгеноским 5—469
 Фосфатен 2—786
 Фосфазиды 5—470
 Фосфазины 5—470
 Фосфазоальдимины 5—470
 Фосфазоамиды 5—470
 Фосфазогидриды 5—470
 Фосфазокарбатины 5—470
 Фосфазокетимины 5—470
 Фосфазосоединения 5—470
 Фосфазосульфонины 5—470
 Фосфазотиофосфонины 5—470
 Фосфазоуглеводороды 5—470
 Фосфазофосфонины 5—470
 Фосфакол 5—471; 2—945
 Фосфамид 2—277; 5—524
 Фосфамидон 5—525
 Фосфат обесфторенный 3—245; 5—475
 Фосфатизы 5—471
 Фосфатидилицерин 5—473
 Фосфатидилинозиты 2—274; 5—474
 Фосфатидилсерин 4—817; 5—473
 Фосфатидилтреонины 5—248, 473
 Фосфатидилхолины 2—954; 5—473
 Фосфатидилэтаноламины 2—638; 5—473
 Фосфатидная кислота 5—473
 Фосфатиды 5—473
 Фосфаты (соли) 5—516, 527
 — кормовые 5—475, 104
 Фосфаты (эфиры) 4—47, 49; 5—515, 527
 Фосфиды 5—475
 Фосфин 5—493, 494, 511
 Фосфинат 5—527
 Фосфинистые кислоты 5—477
 Фосфинит 5—527
 Фосфиновые кислоты 5—478
 Фосфиноксиды третичные 5—479

Фосфинтиоксиды третичные 5—479
 Фосфины 5—480
 — третичные, окиси и тиоокиси 5—479
 Фосфиты (соли) 5—509, 527
 Фосфиты (эфиры) 4—1013; 5—510, 527
 Фосфобактерин 5—333
 Фосфогидролазы — см. Фосфатазы
 Фосфоглицераткиназа 5—482
 Фосфоглицериды 5—473
 Фосфоглицеромутаза 5—482
 Фосфоглицеромутаза 5—482
 Фосфодиастеразы 5—473
 Фосфенолпировиноградная кислота 2—1043
 Фосфокиназы 5—481; 2—558
 Фосфокреатин 2—786
 Фосфолипазы 2—953
 Фосфолипиды — см. Фосфатиды
 Фосфомоноэстеразы 5—472
 Фосфомутаза 5—482, 531
 Фосфонаты 5—510, 527
 Фосфониевые соединения 5—483
 Фосфоний, соли 5—512
 Фосфонистые кислоты 5—484
 Фосфонит 5—527
 Фосфонитрилбромиды 5—486
 Фосфонитрилгалогениды 5—494
 Фосфонитрилхлорбромиды 5—486
 Фосфонитрилхлориды 5—485
 Фосфонитрильные кислоты 5—485
 Фосфоновые кислоты 5—487
 Фосфопротеиды 5—488
 Фосфопротеины — см. Фосфопротеиды
 Фосфор 5—489
 — галогениды 5—496, 493; 1—468
 — гидриды низшие 5—512
 — нарийд 5—494
 — нитриды 5—493
 — окислы 5—499, 492
 — определение 5—500
 — перекиси 5—492
 — субокиси 5—499
 — сульфиды 4—1107; 5—493
 — тиогалогениды 5—493
 Фосфор белый 2—77; 5—490
 — красный 5—491
 — черный 5—491
 Фосфоресценция 5—540 — см. также Фотолюминесценция
 Фосфориллазы 5—504, 244
 — биологическое 5—506
 — окислительное 3—660; 5—506
 Фосфорилтохиолы 5—508, 526; 3—817
 Фосфорилхолины 5—508
 Фосфористая кислота 5—509, 492, 527
 — триэтиловый эфир 5—282
 — эфиры 5—510
 Фосфористые водороды 5—511, 493
 Фосфористый ангидрид — см. Фосфор, окислы
 Фосфоритная мука 3—245
 Фосфориты 5—513, 489
 Фосфорная кислота 5—492, 517
 — эфиры 5—515
 Фосфорноватая кислота 5—513, 492
 Фосфорноватистая кислота 5—514, 492
 Фосфорновольфрамовая кислота 5—515, 517
 Фосфорномолибденовая кислота 5—516, 517
 Фосфорные кислоты 5—516
 Фосфорные улобрения 5—520, 104, 332
 Фосфорный ангидрид — см. Фосфор, окислы
 Фосфоролит 1—954
 Фосфорорганические инсектициды 5—521
 Фосфорорганические отравляющие вещества 5—526
 Фосфорорганические соединения 5—527
 Фосфорсодержащие кислоты 5—527
 Фосфорсодержащие полимеры 5—530
 Фосфоры 4—450, 483, 757; 5—542
 Фосфостилбен 5—531
 Фосфосульфат 2—1042
 Фосфосингидриды 5—473
 Фосфотрансферазы 5—531
 Фосфохолин 5—735
 Фосфестрол 5—531
 Фотовосстановление 5—557
 Фотогидролиз 5—555
 Фотографическая бумага 1—481; 5—531
 Фотографические процессы диффузионные 1—1172
 Фотографические проявители 4—391
 Фотографические светочувствительные материалы 5—531, 538; 4—794, 796
 Фотографические эмульсии 5—1004, 532
 Фотографическое дублирование 1—1212
 Фотографическое ослабление 3—790

Фотографическое проявление 4—393; 5—537
 Фотографическое тонирование 5—213
 Фотографическое усиление 5—386
 Фотографическое фиксирование 5—433
 Фотография 5—537
 — цветная 5—767
 Фотодимеризация 5—553
 Фотодиссоциация 5—556
 Фотозомеризация — см. Фотостероизомеризация
 Фотонизация 2—316; 5—557
 Фотониопленки — см. Фотографические светочувствительные материалы
 Фотоколориметрический анализ 5—538
 Фотоколориметры 4—318
 Фотокоагуляция 5—554
 Фотолит — см. Фотокимия
 Фотолуменесценция 5—540
 Фотометрические методы анализа 5—542
 Фотометрическое титрование 5—202, 194
 Фотометрия пламени 5—543, 892
 Фотометры 5—543
 Фотон 5—545, 987, 989; 1—309, 324
 Фотоокисление 5—558
 Фотооксид 5—555
 Фотоокислирование 5—555
 Фотоперегруппировка 5—555
 Фотоперенос электрона 5—557
 Фотопластины 5—531
 Фотопотенциал 5—559
 Фотоприращение 5—553
 Фотораспад 5—556
 Фотосенсибилизация — см. Фотокимия
 Фотосинтез 5—545; 1—434
 Фотосинтетическая пиридиннуклеотид-редуктаза 5—421
 Фотостабилизаторы 4—1014
 Фотостероизомеризация 5—555
 Фототаутомеризация 5—556
 Фототок 5—559
 Фотопругость полимеров 5—549
 Фотохимические реакции — см. Фотокимия
 Фотокимия 5—551, 432
 Фотоэлектрохимические явления 5—559
 Фотоэффект прямой 5—1084
 Франка-Кондона принцип 3—289
 Франций 5—561, 910
 Френозин 5—820
 Фреоны 5—562, 308; 3—822
 Фриделя — Крафта реакция 5—563
 Фридлендера синтез 5—566
 Фриса перегруппировка 5—567
 Фруктоза 5—567; 1—821
 Фруктокиназа 5—481
 β-D-Фруктофураноза 5—567
 β-Фруктофуранозиды 2—226, 227
 Фалазол 5—568; 2—947; 4—1094
 Фалан 5—611
 Фалаты 4—49, 47
 Фалевые кислоты 5—568; 1—413; 2—205
 Фалевый ангидрид 5—569; 4—405
 Фаленины 5—569
 Фалинкорсульфазол 5—568
 Фалилхлорид 5—569
 Фалиминд 5—570
 Фалоген ярко-голубой ЦФЗГ 5—572
 Фалогены 5—570
 Фалонилхлорид — см. Фалилхлорид
 Фалонитрил 5—571
 Фаллофос 5—525
 Фалотианины 5—571
 Фалотианиновые красители 5—571, 779
 Фтвизид 5—572
 Фтор 5—572; 1—782, 794
 — азид 1—69; 5—579
 — моноокись 5—583
 — определение 5—577
 Фторазосоединения 5—602
 Фторалифатические соединения — см. Фторорганические соединения
 Фторалкильные соединения металлов и неметаллов 5—603
 Фторамины 5—601
 Фторпатит 5—573
 Фторароматические соединения, получение 5—593, 896
 Фторцетены, получение 5—594
 Фтордиозосоединения 5—602
 Фториды азота 5—579
 — галогенов 5—583, 574
 — кислорода 5—583, 574
 — металлов 5—584
 Фторирование 5—74
 Фторированные простые эфиры и ф-окиси 5—600
 Фтористый винил 5—584
 Фтористый винилиден 5—584

Фтористый водород 5—585, 575
 Фтористый нитрил 5—579, 582
 Фтористый нитроэтил 5—579, 582
 Фтористый титанил 5—160
 Фтористый формил — см. Формилфторид
 Фторкарбонильные соединения 5—598
 Фторкаучук 5—588
 Фторнитрозосоединения 5—601
 Фторнитропроизводные 5—602
 Фторолефины 5—594, 596
 Фторометрия 5—590
 Фторониобевая кислота 3—483
 Фторопласты 2—101; 4—211, 213
 Фторорганические соединения 5—591
 Фторотан 5—604
 Фторотанталовая кислота 5—28
 Фтороформ 5—605
 Фторополимеры 5—605
 Фторополиэфир 5—590
 Фторосиликаты — см. Кремнефториды
 Фторосодержащие карбоновые кислоты 5—599
 Фторосодержащие соединения 5—574
 Фторосодержащие спирты 5—598
 Фторотерпеновые масла 3—48
 Фторуглероды 5—592, 596
 Фторуксусная кислота — см. Фторацетаты
 5-Фторурацил 2—404
 Фторфлогонит 4—915
 Фторшланг 1—793
 Фугитивность 5—606; 1—92
 Фукоза 5—607
 Фукоидин 2—385
 Фукостерин 5—447
 Фукусин 5—253
 Фульвалены 5—609
 Фульвены 5—608
 Фульвокислоты 1—1015
 Фульгеновые кислоты 5—904
 Фумагиллин 5—609
 Фумараза 5—835
 Фумаратгидратаза 5—417
 Фумаровая кислота 2—1048, 154
 Фумиганты 5—609
 Фунгициды 3—487
 Фунгициды 5—610
 Фундаментальные частицы 5—986
 Функциональный анализ 5—612; 2—641
 Функция возбуждения ядерной реакции 5—1079
 — наобарного потенциала 5—613
 Фунтулин 4—1062
 Фунтумафрин В 4—1062
 Фунтумидин 4—1062
 Фунтумин 4—1062
 Фунтуфилламин А 4—1062
 Фурадонин 5—614
 Фуразолидон 5—614
 2-Фуральдегид 5—619
 Фуран 5—615
 Фуран-2-альдегид 5—619
 Фурандин 5—114
 2-Фуранкарбоновая кислота 4—24
 Фуранозиды 1—956; 5—616
 Фуранозы 5—616
 Фуретрин 3—1052
 Фурил 5—619
 α-Фурилдиоксим 5—617
 Фурион 5—619
 Фуросон 5—614
 Фуросинолиновые алкалоиды 5—618
 Фуруфан — см. Фуран
 Фуруриллидионаетон 4—942
 Фурурол 5—619; 1—139, 927
 Фюзен 5—325

Х

Халкон 1—389; 2—759
 Халькозин 3—75, 77, 135
 Халькоментит 4—779
 Халькопирит 3—77, 135
 Халькофильные элементы — см. Геохимическая классификация элементов
 Характеристические функции 5—621
 Характерное ядерное время 5—1080
 Хасталлоид 3—468
 Хаульмугровая кислота 1—880; 5—621
 Хаульмугровое масло 5—621
 Хедерагенин 4—744
 Хелатометрия — см. Комплексометрия
 Хелатон III 2—671
 Хелидонин 5—622; 1—117
 Хелидоновая кислота 5—622; 3—706

Хемиллюминесцентные индикаторы 2—254
 Хемиллюминесценция 5—623
 Хемосорбция 5—624; 1—19, 41; 2—566
 Хенодоексикислотная кислота 2—49
 Хибикон 5—697
 Хилла реакция 5—549
 Химико-термическая обработка металлов 5—85
 Химическая реакция 1—1049
 Химическая связь 5—627, 42, 665; 1—317, 1132, 1135
 — влияние на скорость превращений атомных ядер 5—1069
 Химическая физика 5—636
 Химически стойкие материалы 5—638
 — — — эмалевые покрытия 5—997
 Химические диаграммы 5—428
 Химические источники тока 5—644
 Химический мутагенез 5—653
 Химический потенциал 5—656; 4—514
 Химического строения теория 5—657, 664
 Химическое родство 5—661
 Химия 5—661
 — — — высокие температур 5—667
 — — — высокие энергий 5—1068
 — — — низких температур 5—670
 — — — «новых атомов» 5—1070
 — — — плазмы 5—674
 — — — позитрона и позитрония 5—1070
 Химотрипсин 5—675, 417
 Химотрипсиноген 5—675
 Химотрипсин 5—985
 Хинализарин 5—676; 1—450; 3—692
 Хинальдин 5—677
 Хинальдиновая кислота 5—677
 Хингамин 4—378
 Хингидрон 5—678; 3—119
 Хингидронный электрод 5—678
 Хинилин 5—680
 Хинизарин 5—679
 Хинин 5—679; 1—117; 4—378; 5—869
 Хининовая кислота 5—680; 3—699
 Хино (приставка) 5—828
 Хиногенный эффект 3—542
 Хинозол 5—681
 Хинолин 5—681; 1—117; 2—386
 Хинолин-2-карбоновая кислота 5—677
 Хинолиновая кислота 3—1055; 5—681, 682
 Хинолиновый желтый 5—677
 Хинолиновый красный 5—677
 Хинолиновые красители 5—682
 п-Хиноноксим 5—682; 3—524
 Хиноноксиминные красители — см. Нитрозокрасители
 Хиноны 5—683; 2—759; 3—658
 Хиноцид — см. Противомаларийные препараты
 Хинолит 2—828
 Хитин 5—684
 Хитиназа 4—118
 Хитозан 5—684
 Хладноломкость материалов 3—208; 4—68
 Хлопина закон 5—684
 Хлопковое масло 2—73, 75
 Хлор 5—685; 1—782, 794
 — атомный вес 5—687
 — бактерицидное действие 1—365
 — окислы 5—692, 696
 — определение 5—695
 Хлор трехфтористый 5—583
 Хлоразон 5—696
 Хлоракон 5—697; 2—942
 Хлоралид 5—700
 Хлоралкил (арил)фосфины 5—697
 Хлоралкил (арил)фосфиты 5—698
 Хлораль 5—699
 Хлоральгидрат 5—700
 Хлорамбутил 2—402; 5—705
 Хлорамиды 5—700
 Хлорамин 5—700; 1—385
 Хлорамфеникол 5—701, 718; 2—933
 Хлорангидриды Меншуткина — см. Хлоралкил (арил)фосфиты
 Хлоралкил (арил)фосфиты 5—701, 683; 1—818
 Хлоранлиновая кислота 5—702
 4-Хлорантралиновая кислота 1—264
 5-Хлорантралиновая кислота 1—264
 Хлорантрахиноны 5—702
 Хлораты 5—713, 696
 Хлорауранты 2—118
 Хлорациетонфенон 5—703
 Хлорацизин 5—703
 Хлорбензальдегиды 5—703
 Хлорбензилат 1—83
 Хлорбензол 5—704; 4—509
 2-Хлорбутандиен-1,3 5—718
 Хлорбутанолгидрат 5—732

Хлорбутилкаучук 5—709
 Хлорбутин 5—705
 Хлорбутол 5—732
 N-Хлордиметиламин 5—700
 Хлордифторамин 5—579, 581
 N-Хлордизетиламин 5—700
 Хлорекс 5—705; 4—509
 Хлорен 5—728
 Хлоридин 5—705; 4—380
 Хлориды металлов 5—706, 695
 Хлорин — см. Поливинилхлоридные волюны
 Хлоринат 2—428
 Хлориндан 5—731
 Хлориниды 2—327
 Хлористая кислота 5—706
 Хлористый водород — см. Соляная кислота
 Хлористый метил 5—707
 Хлористый метилен 5—708; 4—509
 Хлористый титанил 5—160
 Хлористый цинкур 5—708
 Хлористый этил 5—1029
 Хлористый этилиден 5—1043
 Хлориты 5—706, 696
 Хлоркарбонаты — см. Углеродная кислота, производные
 Хлоркаучук 5—708; 2—492
 3-Хлормеркуро-2-метоксипропилметилена 4—349
 N-Хлорметиламин 5—700
 Хлорметилирование — см. Блана реакция
 Хлорметилхлорид 5—1016
 4-Хлор-2-метилфенокси-γ-масляная кислота 5—394
 4-Хлор-2-метилфеноксипропионовая кислота 5—394
 Хлорная известь 5—709; 1—1035
 Хлорная кислота 5—710, 976
 Хлорнитробензолы 3—549
 Хлорноватая кислота 5—713
 Хлорноватистая кислота 5—716
 Хлорнокислые соли — см. Перхлораты
 Хлорокрупоропорфирин 4—276
 Хлороксин 1—1179
 Хлоромидетин 5—718, 701; 1—235; 2—933
 Хлороневые соединения 1—791
 Хлоропласты 5—548, 720
 Хлоропрен 5—718
 Хлоропреновый каучук 5—719
 Хлоро-серебряный электрод 5—934
 Хлорофиллы 5—720, 545; 2—761; 3—1026
 Хлороформ 5—723; 4—509
 Хлорофос — см. Фосфорорганические инсектициды
 Хлорохин 5—724; 4—378
 Хлорпарацетил 1—83
 Хлорпарафин 5—724; 3—814
 Хлорпромазин 1—171
 Хлорпропамид 5—725
 Хлорсульфоновая кислота 5—725
 Хлортетрациклин 5—727
 Хлортиазид 4—1096; 5—727
 — препараты 5—727
 Хлортон 5—525
 ω-Хлортолуол 1—393
 Хлортраннизен 5—728
 Хлортраннизозострол — см. Хлортраннизен
 2-Хлор-1,3,5-тринитробензол 3—1030
 Хлортрифтортилен 5—309
 Хлоруглеродная кислота, эфиры — см. Углеродная кислота, производные
 Хлоруксусные кислоты 5—729
 Хлорурит 5—727
 Хлорфен 4—218
 Хлорфенидин 3—331
 3-о-Хлорфенил-5-метил-4-изоксазол-пептиллин 3—879
 п-Хлорфенил-п-хлорбензолсульфонат 5—1056
 Хлорфенолы 5—730
 Хлорфосфазены 5—485
 Хлорциан SiCN — см. Галогеноцианы
 Хлорциклодиены 5—730
 3-Хлор-1,2-эпоксипропан 5—1016
 Хлорзритрен 5—718
 2-Хлорэтанол 5—1042
 β-Хлорэтиловый спирт 5—1042
 Хлорэтон 5—732
 Холантрон 2—400
 Холевая кислота — см. Желчные кислоты
 Холевые кислоты 2—66
 Холекальциферол 5—732
 Холестерин 5—732

Холетраст 4—651
 Холин 5—734, 1027; 1—193
 Холинацетилтрансфераза 5—735
 Холинкиназа 5—481, 735
 Холинстераза 5—735, 417; 2—945
 Холла эффект 3—162
 Холодильники 5—72
 Холодильные агенты — см. Охлаждение
 Холодильные машины 3—824
 Холодильные смеси — см. Охлаждающие смеси
 Холодный ядерный синтез 5—1071
 Холоцеллюлоза 2—951
 Хонван 2—405; 5—531
 Хондраитин 3—339
 Хондротинсерные кислоты 5—737; 3—339
 Хондросульфатаза 4—1112
 Хризен 5—739; 2—386, 400
 Хризоптерин 4—408
 Хризоробин 2—759
 Хризотил-асбест 1—295
 Хром 5—739
 — галогениды 5—745
 — гидриды 5—741
 — гидроокись 5—741
 — карбиды 2—425; 5—741
 — карбонил 5—742
 — комплексные соединения 5—746
 — нитрат 5—742
 — нитриды 5—741
 — окислы 5—747, 741; 3—1013, 1020
 — перекисные соединения 5—742
 — силицид 4—868
 — сплавы 5—748
 — сульфат 5—742
 — сульфид 4—1105; 5—741
 — фосфат 3—1023
 — фосфиды 5—476
 Хроманоны 5—761
 Хроманы 5—761
 Хроматермография 5—749
 Хроматографический анализ 5—749
 Хроматография 5—750
 Хроматометрия 5—757
 Хроматы 5—758
 Хромирование 2—96, 97; 5—744
 Хромистая кислота 5—741
 Хромистые стали 2—27
 Хромит 5—739
 Хромитовые огнеупоры 3—646
 Хромиты 5—741
 Хромован смесь 5—759
 Хромовые кислоты 5—759
 Хромовый ангидрид — см. Хром, окислы
 Хромогены 5—763
 Хромо-магнетитовые огнеупоры 3—646, 647
 Хромомарганцовокремнистан сталь 2—29
 Хромомолибден 5—760
 Хромомолибденоалюминиеван сталь 2—28
 Хромоникелевые стали 2—28
 Хромоны 5—760
 Хромопротеиды 5—761; 3—1025
 Хромотроп 2Б 5—762
 Хромотроповая кислота 5—762; 3—767
 Хромотропы 3—173
 Хромофор 5—763
 Хромофорноауксохромная теория цветности 5—763
 Хрупкость 5—763; 1—40; 3—207
 — полимеров 5—763
 Хундликера—Бородина реакция 5—764

Ц

Цветная фотография 5—767
 Цветности теория 5—774, 763; 4—622
 Цветные твердофазные реакции — см. «Твердофазные» цветные реакции
 Цезий 5—780, 910; 3—137
 — амид 5—782
 — антимонид 5—783
 — галогениды 5—783
 — гидрид 5—782
 — гидроокись 5—782
 — карбид 5—782
 — карбонат 5—784
 — кремнефторид 2—802
 — надперекись 5—782
 — нитрат 5—784
 — нитрид 5—782
 — нитрит 5—784
 — окись 5—782
 — перекись 5—782

— перхлорат 5—712
 — силицид 6—782
 — сульфат 5—783
 — сульфид 5—782
 — фосфид 5—782
 Цейзен метод 5—786
 Целлобиоза 5—787
 Целлозолы 5—787
 Целлюлингины 1—925
 Целлон — см. Целлюлоза, эфиры
 Целлофан — см. Вискозные неволокнистые изделия
 Целлулоид — см. Целлюлоза, эфиры
 Целлюлоза 4—118
 Целлюлоза 5—788; 1—835, 898
 — ацетаты 1—351; 5—798
 — ацетобутираты 5—798
 — гидролиз 1—708
 — ксантогенат 2—874; 5—798
 — нитраты 3—551; 5—798
 — сульфаты 5—798
 — формиаты 5—798
 — эфиры 5—796
 Целлюлоза вискозная 5—795
 Целлюлозно-бумажное производство 2—951
 Целлюлозные волокна 5—794
 Цементация стали 5—85
 Цементит 2—44
 Цементный бетон 4—944
 Цементы 5—801; 1—715; 2—580
 Ценовые соединения 5—804
 Центендрии 3—118
 Центрифуги 5—806, 808, 809
 Центрифугирование 5—806
 Периолиты 1—162
 Цепные реакции 5—809; 2—561, 563
 Церамиды 5—820
 Цереброза — см. Галактоза
 Цереброзиды 5—820
 Цереброн 5—820
 Церебронован кислота 5—820
 Церезан 4—291
 Церезин — см. Озокерит и Парафин
 Церенокс 4—389
 Церий — см. Лантаниды
 Церильовый спирт 5—821
 Цериметрия 5—821
 Церотин 5—821
 Церотинован кислота 5—821
 Церулеум 3—1013, 1021
 Церулоплазмэн 5—822; 3—152
 Церуссит 3—135; 4—759
 Цетан 5—822, 823; 4—285
 Цетановое число 5—822; 1—1112
 Цетен 5—823
 Цетеновое число 5—823
 Цетиловый спирт 5—823
 Цеталоспорин 3—879
 Циамедид 5—824
 Циан 5—824; 1—69
 Цианамид 5—825
 Цианаты 5—825, 831
 Циангалогениды 1—793
 Циангидринный синтез 5—449
 Циангидриновая реакция 5—827
 Циангидрины 5—825, 1—140
 Циангуанидин 1—1181
 Цианидин 1—259
 Цианиды 5—827; 1—69
 Цианиновые красители 5—828
 Цианины 5—828
 Цианистан ртуть 4—706
 Цианистолодородная кислота — см. Синильная кислота
 Цианистый водород 1—69—см. также Синильная кислота
 Цианкобаламин 5—829
 Цианован кислота 5—831, 309; 1—443
 Цианоцинк 4—694
 Цианотиния 5—831
 Цианоформнитрил 3—494
 Цианугольные кислоты 5—329
 Цианугольные эфиры 5—329
 Цианурован кислота 5—832; 1—443
 Циануртриазид 1—56
 Цианэтирование 5—832
 Ципа 570 (инсектицид) 5—525
 Цибакроны 2—746
 Цибетон 1—1218 — см. также Мускус
 Цидеал 5—525
 Циквалон 5—834
 Цикл Кребса — см. Цикл трикарбоновых кислот
 — орнитинный 3—779
 — пентозный 3—892; 2—231, 240
 — пентозофосфатный 3—663
 — трикарбоновых кислот 5—834; 3—659
 Цикламенаальдегид 5—836; 1—1220

Цикламид 5—836
 Цикланы 5—849
 Циклитрин 3—1052
 Циклоалканы 5—849
 Циклобарбитал 1—372; 5—377
 Циклобутадие 5—836
 Циклобутадиежелезотрикарбонил 5—837
 Циклобутан 5—837
 Циклобутанкарбоновые кислоты 5—838
 Циклобутанол 5—839
 Циклобутен 5—839
 Циклобутиловый спирт 5—839
 Циклогексадиен-1,3 5—840
 Циклогексадиенин 1—1038
 Циклогексан 5—840; 4—509
 Циклогександиондиоксим-1,2 5—841
 Циклогексанкарбоновые кислоты 5—842
 Циклогексанол 5—843; 4—504, 509
 Циклогексанон 5—843; 4—509
 Циклогексаноноксим 3—552
 Циклогексен 5—844
 Циклогексилламин 5—844
 Циклогексильоцианат 2—207
 Циклогексилциклогексан 1—1181
 Циклогептан 5—844
 Циклогептандиондиоксим-1,2 5—845
 Циклогептанол 5—845
 Циклогептанон 5—845
 Циклогептатриен-1, 3, 5 5—846
 Циклогептатриенил 5—289, 293
 Циклогептанилацетат 5—847
 Циклогептаниол 5—847
 Циклодол 5—847
 Циклокаучук 5—847; 2—492, 499
 Циклометиазид 5—728
 Циклонал-натрий 1—819
 Циклооктан 5—848
 Циклооктатетраен 5—848
 Циклопарафины 5—849
 Циклопентадеканон 3—344; 5—914
 Циклопентадиен-1,3 5—849
 Циклопентан 5—850
 Циклопентанкарбонован кислота 5—850
 Циклопентанол 5—851
 Циклопентанон 5—851
 Циклопентен 5—851
 ω-Циклопентен-2-илундекановая кислота 1—880
 Циклопентилциклопентан 1—1182
 Циклопентиды 3—905
 Циклопропан 5—851
 Циклопропанкарбонован кислота 5—853
 Циклопропен 5—853
 Циклопропенил 5—854
 Циклопропенолы 5—855
 Циклопропенон 5—856
 Циклосерин 5—857
 Циклотетраметилентетранитрамин 3—721
 Циклотриметилентринитрамин 3—499
 Циклофаны 5—858
 Циклофосфан 5—858
 Циклоцидаль 5—886
 Цимарин 1—959
 D-Цимароза 1—958, 959
 Циммермана реакция 5—859
 Цимол 5—859; 3—184
 Цинвальдит 4—915
 Цинеол 5—859
 Цинерин 5—860; 3—1051
 Цинк 5—860; 3—135
 — галогениды 5—864
 — гидрид 5—861
 — гидроокись 5—862
 — диметилдитиокарбамат 1—1162
 — карбид 5—862
 — нитрат 5—862
 — нитрид 5—861
 — окись 5—865
 — селенид 4—784
 — сплавы 5—865
 — сульфат 5—866
 — сульфид 5—867; 4—1104
 — теллурид 5—58
 — титанат 5—190
 — фосфид 2—123; 5—476
 — этиленбис (дитиокарбамат) 1—1163
 Цинк ундециленовокислый 5—869
 Цинкаты 5—862
 Цинкит 5—860, 865
 Цинкование 2—96, 97
 Цинкован зелень — см. Пигменты
 Цинковые белила — см. Пигменты
 Цинковые удобрения 3—235
 Цинковый купорос 4—1100; 5—862, 866
 Цинкорганические соединения 5—867
 Цинкундан 5—869
 Циннамен 4—1069
 Цинвальдит 2—977; 3—137; 4—713
 Цинодитин 5—120

Пинхонин 5-869
Пинхофен 1-333
Пипринин 4-371
Пиркон 3-139; 5-870
Пирконаты 5-876
Пиркониевые огнеупоры 3-647
Пирконий 5-869, 641; 3-139
— бориды 5-871
— галогениды 5-874
— гидрат оксидирида 5-872
— гидриды 5-871
— гидроокись 5-872
— двуокись 5-875
— карбид 2-425; 5-871
— нитраты 5-873
— нитрид 5-871
— силициды 4-868; 5-872
— сплавы 5-876, 641
— сульфаты 5-872
— сульфиды 4-1105
— фосфаты 2-300, 303; 5-873
— фосфиды 5-476
Пирконил, соли 5-872
Пирконон 5-877
Пис (приставка) 5-877
Пистамин 5-878
Пистеамин 3-120
Пистейн 5-877; 1-180
Пистейндесульфгидраза 1-1070
Пистеиновая кислота 5-878
Пистерны под давлением, техника безопасности 5-135
Пистин 5-878; 1-180
Питидин 5-879; 3-603
Питидин-5-дифосфат 3-611
Питидиндифосфоглицерин 5-879
Питидиндифосфоглицерид 5-879
Питидиндифосфобитол 5-879
Питидиндифосфорная кислота 5-880
Питидиндифосфолин 5-735, 879
Питидиндифосфотаноламин 5-879
Питидин-2-монофосфат 3-611
Питидин-3-монофосфат 3-611
Питидин-5-монофосфат 3-611
Питидинофосфорная кислота 3-611; 5-880
Питидиновые коферменты 5-879, 474
Питидин-5-трифосфат 3-611
Питидинтрифосфорная кислота 5-880
Питидинфосфорные кислоты 5-880; 3-611
Питизин 5-881
Питизолин 5-881, 882
Пититон 5-882
Питозин 5-882; 1-58; 3-592, 1063
Питозиндоксирибозид 3-603
Питозинрибозид 5-879
Питонал 5-531
Питопорфин 4-276
Питохимия 1-437, 950
Питохромоксидазы 5-882
Питохромредуктазы 5-882
Питохромы 5-883, 454; 3-658
Питраконовая кислота 5-886
Питраль 5-886; 1-1220
Питратсинтезирующий фермент 2-691
Питрилендианоксусные кислоты 5-886
Питрил-β-цинхониновая кислота 5-886
Питрогеназа 2-691
Питронеллаль 5-887
Питронеллальгидрат 1-916
Питронеллаль-β-нафтоцинхониновая кислота 5-887
Питронелловое цейлонское масло 5-1053
Питруллин 5-888; 1-180

Ч

Чалмуровое масло 5-621
Чамичана реакция 5-889
Черная охра 3-14
Четверные системы 3-256
Четыреххлористый углерод 4-375, 509
Чилийская селитра 3-367
Числа заполнения 2-520
Число переноса ионов 5-889
Чичабина реакция 5-890
Чичабина углеводород 5-891; 4-444
Чувствительность реакции 5-892
Чугаева реактив — см. Диметилглиоксим
Чугаева реакция — см. Ксантогеновая реакция
Чугун — см. Железо, сплавы
— опробование 3-756
— углерод, определение в Ч. 5-321
— фосфор, определение в Ч. 5-502
Чугуны коррозионностойкие 5-640
Чапмена перегруппировка 5-893

Ш

Шалфейное масло 5-1053
Шамотные огнеупоры 3-643
Шардингера фермент 2-873
Шведелание — см. Полукоксование
Шеелит 1-652; 3-135
Шеллак 5-895
Шениты 2-352; 4-715; 5-784
Шерберна проба 4-339
Шикимовая кислота 5-895; 2-961
Шимана реакция 5-896, 593
Шиффа реакция 5-898
Шиффовы основания 5-898
— — — полимерные 4-251
Шиховского уравнивание 5-899
Шлаковая пемза 2-81
Шленка углеводород 4-444
Шленка реакция 5-900
Шорыгина реакция 5-901; 2-422, 985
Шоттена-Баумана реакция 5-902
Шпинель 1-147; 2-539, 541
Шпинельные огнеупоры 3-646
Штрадэн 2-277; 5-524
Шредера уравнивание 5-902
Шредингера уравнивание 5-902; 2-513
Штарка явление 5-902, 957; 1-324, 2-519
Штаудингера реакция 5-903
Штоббе конденсация 5-904
Штреккера реакция 5-905
Шум производственный, борьба 5-131

Щ

Щавелевая кислота 5-907
Щавелевоуксусная кислота 5-907
Щавелевоуксусный эфир 5-908
Щелок сульфатный 4-1099
— сульфитный 4-1111; 5-1047
Щелочи 5-908
Щелочноземельные металлы 5-909
Щелочные металлы 5-910

Э

Эбонит 5-911; 2-495; 4-607
Эбулиоскопия 5-911
Эвгенол 5-912; 1-1220
Эвдиалит 3-139
Эвкалиптовое масло 5-1053
Эвкалиптол 5-859
Эксенит 2-337
Эвоксин 5-617
Эвоксинид 5-617
Эволитрин 5-617
Эвтектика 5-913
Эвтектоид 5-913
Эдестин 5-913
Эжекция 2-268
Эзерин 5-913
Эзеролин 5-914
Эзоцин 4-371
Эзенлофа числа 4-673
Н-Эйкозан 4-285
Эйлан НК 2-276
Эйлан НЦ 2-276
Эйнштейна закон — см. Фотохимия
Эйнштейний — см. Актиниды
Эйфорбол 4-1060
Эйхинин 5-680
Эканин 2-277; 5-522
Эквивалент химический 5-914
— электрохимический 5-939, 979
Эквивалентности, точка — см. Титриметрический анализ
Эквивалентный вес 5-914
Эквивалентов закон 5-914
Эквиленин 5-1022
Эквилин 5-1022
Экзальтоид 3-343; 5-142
Экзальтон 5-914; 3-344
Экзо (приставка) 5-914
Экзодин 5-522
Экзопептидазы 2-488; 3-901
Экзотермические реакции 5-915
Эксайт (порох) 2-715
Экспанзит 5-67
Экстинция 5-774 — см. также Поглощение света
Экстрагирование 5-915, 992; 1-19
Экстракция — см. Экстрагирование
Экструзия — см. Пластические массы, переработка
Элаидиновая кислота 5-922
Эластин 5-922
Эластичность полимеров 5-923

Эластомеры 5-924
Элатидин 5-925
Элатин 5-925; 1-86
Элатиновая кислота 5-925
Элбса окисление 5-925
Элбса реакция 6-926
Электрические свойства дисперсных систем 5-927
Электрический дренаж 2-88
Электрический ток, предохранение от поражений 5-132
Электроанализ 5-927, 979; 1-536
Электровоспламенители 4-1009
Электрод водородный 1-629
— каломельный 2-362
— кислородный 2-577
— ртутно-иодидный 4-703; 5-933
— ртутно-окисный 5-933
— ртутно-сульфатный 5-933
— ртутно-фосфатный 5-933
— стеклянный 4-1048
— сурьмяный 4-1134
— хингидронный 5-678
— хлоро-серебряный 5-934
Электродетонатор 4-1010
Электролитные процессы 5-929, 646, 984
Электролитный кокс пековый 2-632
Электролитный потенциал 5-932, 644
Электроды неполяризующиеся 4-256
— сравнения 5-933
— твердые (в полярографии) 5-51
Электрокапиллярные явления 5-934
Электрокинетические явления 5-935
Электрокинетический потенциал 5-936
Электрокорунт 1-144
Электрокорунд 2-735
Электролиз 5-939, 981; 4-256
— выход по току 1-712
— внутренний 1-601; 5-979
Электролизеры 5-939
Электролитическая диссоциация 5-944
Электролитическое рафинирование металлов 4-538; 5-982
Электролиты 5-947, 644, 889, 940, 983
— активности коэффициент 1-92
— гидратация 1-888
— электропроводность 5-973, 983
Электромерный эффект 4-560
Электрометаллургия 5-949, 982
Электрон 5-953, 987, 989
— акцептор 1-109, 516
— вероятность локализации 2-511
— дифракция 2-506
— неподеленная пара 3-101
— работа выхода 3-158
«Электрон» (сплав) 2-77, 1025
Электронная концентрация 3-159
Электронная микроскопия 5-954, 892
Электронная оболочка 1-315, 326; 5-954
Электронная поляризация 1-1132, 1183
Электронное нейтринно 5-989
Электронное облако 2-512
Электронные соединения металлов 3-144
Электронные спектры 5-956
Электронный захват 5-960, 1070; 1-429
Электронный парамагнитный резонанс 5-961; 4-484
Электронных пар метод — см. Валентных связей метод
Электронография 5-968
Электроосаждение 5-970
Электроосмос 5-927, 939
Электроотрицательность атома 5-971
Электропечи металлургические 5-950
Электропроводность 5-972
— газов 1-1184
— диэлектриков твердых 1-1185
— жидкостей 1-1184
— электролитов 5-973, 947, 983; 1-1034; 3-743, 799
Электросинтез 5-975, 982
Электростатические силы 3-97
Электрофильные реагенты 3-615, 675
Электрофторез 5-927, 939
Электрофотографические материалы 5-535
Электрохимическая десорбция 5-931
Электрохимическая коррозия металлов 2-724, 727
Электрохимическая поляризация 4-254
Электрохимические методы анализа 5-979
Электрохимический генератор 5-645
Электрохимический эквивалент 5-979
Электрохимия 5-979, 432
Электроэкстракция 5-982
Электрум 4-811

Элемент 93 5—242
 Элемент 102 1—105; 5—242
 Элемент 103 1—98, 106
 Элемент 104 5—986, 241, 242; 1—103
 Элементарная реакция 5—986
 Элементарные частицы 5—986
 Элементарный анализ — см. Элемент-
 ный анализ
 Элементарный анализ (органич. соедине-
 ний) 5—989; 2—641
 Элементоорганические соединения 5—994
 Элементы химические 5—994, 663
 — кларки 2—593
 — периодическая система Менделеева
 3—960
 Элкозин 4—1094
 Элсона—Моргана реакция 1—954
 Эльтекова правило 5—996
 Эмали 5—996; 2—753; 4—929
 — кислотоупорные 5—643
 Эманационный метод 5—997
 Эманация 5—998
 Эманирование 5—999
 Эмблин 5—999; 1—74; 2—401, 402, 948
 Эмболит 4—811
 Эмбриохимия 1—437
 Эмде расщепление 5—999
 Эметин 5—1000
 Эммонсит 5—54
 Эмодины 5—1001
 Эмульгаторы 5—1001
 Эмульгирование — см. Эмульсии
 Эмульсии 5—1002
 — фотографические 5—1004, 532
 Эмульсин 5—1005
 Эмульсол 5—1003
 Энант — см. Полиамидные волокна
 Энантал 5—1006
 Энантимеры 1—252
 Энантовый альдегид 5—1006
 Энглера градусы 5—1006
 Энд (приставка) 5—914
 Эндоксан 2—402, 948 см. также Цикло-
 фосфан
 Эндопептидазы 2—488
 Эндосульфат 5—731
 Эндотермические реакции 5—1006
 Эндрин 5—731
 Энергия активации 5—1006
 Энергия кристаллической решетки
 5—1008, 77
 — нулевая 3—617
 — поверхностная 4—98
 — пороговая 5—1079
 — связи 5—1073, 1092
 — ядерная 5—1073
 Энзимы — см. Ферменты
 Энзолаза — см. Ензолаза
 Энтальпия 5—1011, 97, 100
 Энтерокиназа 5—1012
 Энтеропептидаза — см. Энтерокиназа
 Энтропия (в термодинамике) 5—1012
 Эозины 5—1014
 Эпи (приставка) 5—1014
 Эпиадростерон 5—1015; 1—223
 Эпикатехин 1—594; 2—489
 Эпикатехингаллат 1—594
 Эпилин 5—1015
 Эпимеризация 5—1015
 Эпимеры 5—1015
 Эпинефрин 1—35
 Эпихлоргидрин 5—1016
 ЭПН (инсектицид) 5—525
 1,8-Эпоксип-л-ментан 5—859
 1,2-Эпоксигетан 5—1032
 Эпсомит 2—1027
 Эрбий — см. Лантаниды
 Эргоалкалоиды 1—119
 Эргозин 1—120
 Эргозинин 1—120
 Эргокальциферол 5—1017
 Эргокорин 1—120
 Эргокоринин 1—120
 Эргокриптин 1—120
 Эргокриптинин 1—120
 Эргокристин 1—120
 Эргокристинин 1—120
 Эргометрин 1—120
 Эргометринин 1—120
 Эргостатин-5,7,22-ол-3 β -см. Эр-
 гостерин
 Эргостерин 5—1017; 4—1059
 Эрготамин 5—1018; 1—120
 Эрготаминин 1—120
 Эрнит 5—1019
 Эрнодиактин 1—594
 Эрритрен 1—485

Эритрин 2—612
 Эритрит — см. Многоатомные спирты
 Эритро (приставка) 5—1019
 Эритроза 5—1019, 126
 Эритрозин 5—1014
 Эритрокорурин — см. Гемоглобины
 Эритромицин 5—1019; 1—236, 239
 Эритроновая кислота 5—127
 Эритроптерин 4—408
 Эритрулоза 5—126, 1019
 Эрленмейера правило — см. Эльтекова
 правило
 Эрленмейера — Плехла реакция 5—1020
 Эруковая кислота 1—709
 Эсмарин 4—1096
 Эстеразы 5—1021
 Эстеротаниды 1—1214
 Эстрадиол 5—1022
 Эстрин — см. Эстрон
 Эстриол 5—1022, 1024
 Эстрих-типс 1—714, 715
 Эстрогенные гормоны 5—1022
 Эстрон 5—1024; 4—886
 Этазол 5—1025; 4—1094
 Этакридин 4—677
 Этамон 5—296
 Этан 5—1025; 3—822; 4—285
 Этаналь 1—339
 Этандиол 5—1033
 Этановая кислота 5—334
 Этанол — см. Этиловый спирт
 Этанолламинфосфаты 2—638
 Этанолламин 5—1026
 Этен — см. Этилен
 Этерина теория 5—1027
 Этерификация 5—1027, 1059
 Этизин 5—1028
 Этил хлористый 5—1029
 Этилакрилат 1—88
 Этилаль 1—339
 2-Этиламино-1,3,4-тиадназол 2—403
 2-Этил-3-амино-4-этоксаминометилпи-
 ридин 1—246
 Этилантронилат 1—264
 Этиларсинсульфид 5—1030
 Этилапетат 5—1029, 335, 4—509
 Этилбензол 5—1030
 — октановое число 3—719
 — энергия С—Н-связи 3—669
 Этилборат 1—458
 2-Этилбутанол-1 1—820
 Этилбутилсульфат 1—127
 Этилванилин 1—534
 2-Этилгександиол-1,3 3—811
 Этилдихлорарсин 5—1030
 Этилен 5—1030, 1037; 3—822
 — окись 5—1032
 Этилен бромистый — см. 1,2-Дибромэтан
 — хлористый 5—1036
 Этиленамиды 5—1036
 Этиленгликоль 5—1033; 4—509
 Этиленгликольдinitрат 3—555
 Этилендиамин 5—1034
 Этилендиаминтетрауксусная кислота
 (ЭДТА) 5—1035
 — натриевые соли 2—671, 670
 Этиленмин 5—1036; 2—403
 N-Этиленминакарбонилы 5—1036
 Этиленминаоксины 2—403
 Этиленкарбоновая кислота 1—89
 Этиленмолочная кислота 1—887
 Этиленовые углеводороды 5—1037; 3—425
 Этиленоксид — см. Этилен, окись
 Этилен-пропиленовый каучук 5—1041
 Этиленсульфид 5—171-см. также Этилен,
 тиоокись
 Этиленфторгидрин 5—1032
 Этиленхлоргидрин 5—1042
 Этиленциангидрин 5—1043
 Этилиденпропионовая кислота 1—221
 Этилиденхлорид 5—1043
 Этилизоамилсульфат 1—127
 Этилизобутилсульфат 1—127
 Этилизопропилсульфат 1—127
 Этилизопиридин 2—207
 Этилкарбинол 4—357, 509
 Этилкарбитол 4—509
 Этилксантогенная кислота 2—877
 Этилмеркур 1, 2, 3, 4, 7, 7-гексахлорбицик-
 ло-(2,2,1)-гептендикарбоксимид 4—291
 Этилмеркуртисалициловая кислота
 4—291
 Этилмеркур-п-толуолсульфанид 4—291
 Этилмеркурфосфат 4—291
 Этилмеркурхлорид 4—291, 388
 Этилнафталины 1—126
 Этилнитрамин 3—499
 Этилнитрат 3—556
 Этиловый спирт 5—1044; 1—247, 928;
 4—509

Этиловый эфир 1—1192; 4—509
 Этилоксиэтилпарафенилендиамин 4—396
 Этилороборат 5—282
 Этилпропилсульфат 1—127
 Этилсерная кислота 1—127
 Этилсилан 2—814
 Этилтриметоксисилан 2—815
 Этилтрихлорсилан 2—814
 Этилтриэтоксисилан 2—815
 Этилуксусная кислота 3—50
 5-Этил-5-фенилбарбитуровая кислота
 2—997
 Этилфенилкетон 4—360
 Этилфенилгрозамин 3—516
 Этилфениловый эфир 5—386
 Этилфенол 5—398
 Этилформат — см. Муравьиная кислота
 и Форматы
 Этилцеллозольв 4—509; 5—787
 Этилцеллозолацетат 5—787
 Этилцеллозола 5—797
 Этилциклопентан, октановое число 3—719
 Этин — см. Ацетилен
 Этинилбензол 4—1069
 Этинирование 4—665
 17- α -Этинилтестостерон 5—1051
 Этинилэстрадиол 5—1022
 Этиноль 3—732
 Этионамид 5—160
 Этистерон 5—1051
 Этиоксанлины 5—386
 4-Этоксип-4-апетаминбензол 5—385
 Этоксид 5—1051
 Этрол — см. Целлюлоза, эфиры
 Этфорилбензол 5—592
 Этфорилбензфол 5—592
 Эуверил 5—365
 Эуродины 1—57
 Эуфиллин 5—63
 Эфедрин 5—1052; 1—118
 Эфирные масла 5—1052
 Эфирсульфонат 5—1056, 1—83
 Эфиры простые 5—1056
 — как растворители 4—509
 — фторированные 5—600
 — серной кислоты 5—1058 — см. также
 Эфиры сложные
 Эфиры сложные 5—1058
 — алифатического ряда 3—45
 — как растворители 4—509
 Эффективное поперечное сечение 5—1061,
 107, 1079
 Эхимидиновая кислота 4—34
 Эхинопсин 5—1062

Ю

Юглон 5—1063, 403, 683
 Юнценовая кислота 4—34
 Юрьева реакция 5—1063

Я

Яблочная кислота 5—1067; 3—699
 Ядерная астрофизика 5—994
 Ядерная гамма-резонансная спектроско-
 пия — см. Ядерная химия, Мессбау-
 эра эффект
 Ядерная изомерия 2—158; 4—462
 Ядерная химия 5—1067
 Ядерная энергия 5—1073 см. также Атом-
 ная энергия
 Ядерное горючее 5—1075, 1074
 Ядерные излучения, источники 2—335
 Ядерные модели 5—1081, 1082, 1094
 Ядерные реакторы 2—336, 5—1075
 Ядерные реакции 5—1078, 1072, 1074
 Ядерные силы 5—1092
 Ядерные цепные реакции 5—1085
 Ядерный квадрупольный резонанс 4—486
 Ядерный магнитный резонанс 5—1086,
 4—484
 Ядерный синтез 5—1071
 Ядохимикаты 5—1091
 Ядро атомное 5—1093; 1—307
 — влияние химич. связей на скорость
 превращения 5—1069
 — масса, прецизионное определение
 3—60
 — составное 5—1080
 Якобсена реакция 5—1095
 Яктарная кислота 5—1098
 Яктарь 5—1098
 Яффе проба 2—247
 Яффе реакция 2—786
 Яна—Теллера эффект 5—635
 Яра-яра 1—1220; 3—427
 Ятрохимия 5—662