

PSRS AUGSTAKAS IZGLITĪBAS MINISTRIJA
LATVIJAS VALSTS UNIVERSITĀTE
МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
ЛАТВИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**ZINĀTNISKIE RAKSTI
УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ**

XXII SĒJUMS • ТОМ XXII

**ĶĪMIJAS FAKULTĀTE, VI
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ, VI**

RIĢA 1958 РИГА

PSRS AUGSTĀKĀS IZGLĪTĪBAS MINISTRIJA
LATVIJAS VALSTS UNIVERSITĀTE
МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
ЛАТВИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ZINĀTNISKIE RAKSTI УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

XXII SĒJUMS * ТОМ XXII

ĶĪMIJAS FAKULTĀTE, VI
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ, VI

PROFESORA, ĶĪM. ZIN. Dr. A. IEVINA,
LPSR ZA ISTENAS LOCEKLES, PROFESORES, ĶĪM. ZIN. Dr. L. LIERIŅAS
UN PROFESORA, ĶĪM. ZIN. Dr. G. VANAGA REDAKCIJA.
ПОД РЕДАКЦИЕЙ ПРОФЕССОРА, Д-РА ХИМ. НАУК А. Ф. НЕВИНЬШ,
ДЕЙСТВИТЕЛЬНОГО ЧЛЕНА АН ЛССР, ПРОФЕССОРА, Д-РА ХИМ. НАУК
Л. К. ЛИЕПИНЬ И ПРОФЕССОРА, Д-РА ХИМ. НАУК Г. Я. ВАНАГ.

RĪGĀ 1958 RĪGĀ



ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящем выпуске Ученых записок помещено 5 докладов, прочитанных на Юбилейном заседании химиков республики, посвященном 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции. В них дается краткий обзор работ по химии в нашей республике за период советской власти. В связи с подготовкой к празднованию 100-летия существования Химического факультета в гор. Риге (1962 г.) мы начинаем печатать статьи исторического характера, в которых освещается роль нашего факультета в развитии теоретической и прикладной химии. Остальные статьи этого сборника представляют собою экспериментальные исследования, проведенные на Химическом факультете ЛГУ и законченные в 1957 г.

А. Ф. Иевиньш

РАБОТЫ В ОБЛАСТИ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И ОБЩЕЙ ХИМИИ В СОВЕТСКОЙ ЛАТВИИ*)

Научно-исследовательская работа по настоящему могла начаться только после Великой Отечественной войны и особенно развернулась после создания Академии Наук Латв. ССР. За рассматриваемый период в нашей республике работы в области неорганической химии в основном были концентрированы в двух центрах: на Химическом факультете ЛГУ и в Институте химии АН ЛССР. В очерке (1) дан обзор работ, проведенных на Химическом факультете ЛГУ вместе с полным литературным списком, поэтому в настоящем очерке я остановлюсь главным образом на работах Института химии АН ЛССР, а остальных коснусь постольку, поскольку они не затронуты в (1). По своему содержанию эти работы могут быть отнесены к 3 разделам: 1) синтез и изучение свойств новых боратов, 2) поиски новых аналитических реагентов и 3) работы в области кристаллохимии и рентгенографии.

Значительное число работ, проведенных А. Кешаном и его сотрудниками, посвящено изучению боратов, этой еще сравнительно мало исследованной области неорганической химии (2). Изучением генезиса природных боратов морского происхождения занимался Вант-Гофф в начале этого столетия. Тридцать лет спустя, когда были открыты Индерские бораты, А. В. Николаев расширил и углубил работы Вант-Гоффа. Если Вант-Гофф и Николаев в своих работах занимались главным образом исследованием генезиса природных боратов, то целью наших работ было изучить синтез боратов вообще, обращая главное внимание на бораты тяжелых металлов (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 72). Эти сведения необходимы при решении вопроса об извлечении соединений бора из низкопроцентных руд, природных рассолов и сбросных вод промышленности (72, 11).

В основу этих синтезов был положен принцип (2), по которому разные полиборатовые анионы, как и анионы других изо-

* Доклад на юбилейном заседании химиков республики, посвященном 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции.

полисолей, могут образоваться в водных растворах только в определенных границах рН. Поэтому при кристаллизации бората рН раствора должно оставаться в известных границах. Руководствуясь принципом постоянства рН при синтезе боратов, были разработаны методики получения их в водных растворах и получено около 30 новых соединений. Для полиборатов как и для других изополисолей существует правило: чем выше рН раствора, тем проще, т. е., с меньшим числом атомов бора образуется анион и наоборот, чем ниже рН раствора, тем сложнее получается полиборатный анион.

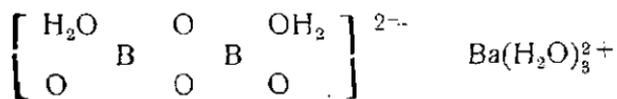
Бор, также как и кремний, образует большое число разнообразных полиборатов. Число атомов бора в анионе бората может быть весьма различным, от одного до двадцати и более, причем один и тот же катион в зависимости от условий реакции может образовать несколько различных полиборатов. Ввиду отсутствия общепринятой классификации полиборатов, Кешан предложил, пока строение боратовых анионов неизвестно, составлять названия боратов таким образом, чтобы по ним можно было написать их формулы, включив в название число атомов бора в анионе, основность аниона по валентности катиона и отношение $B_2O_3 : MeO$. Такая номенклатура уже систематически употребляется в химии комплексных соединений и частично для обозначения различных изополисолей. Почти все типы боратов, получаемые из водных растворов, можно произвести прибавлением молекулы борного ангидрида к двум исходным кислотам $H_4B_2O_5$ — пироборной кислоте и H_3BO_3 — ортоборной кислоте (11). Среди полученных имеются бораты лития, натрия, калия, аммония, рубидия, меди, серебра, магния, кальция, стронция, бария, цинка, кадмия, таллия, свинца, висмута, марганца, кобальта, никеля. Синтезированы также бораты типа двойных солей и некоторые комплексные бораты (11).

Борная кислота легко реагирует с органическими полиоксисоединениями, напр., с винной кислотой. Из соединений этого типа до сих пор были известны только боротартрат калия и боротартрат бария, применяемый для определения борной кислоты. Шварц показала, что борная кислота с винной кислотой образует два ряда соединений: один остаток винной кислоты на один B_2O_3 , напр., $K_2O \cdot 2SrO \cdot B_2O_3 \cdot 2C_4H_4O_5 \cdot 10H_2O$ и два остатка винной кислоты на один B_2O_3 , как напр., $2(NH_4)_2O \cdot 3SrO \cdot B_2O_3 \cdot 4C_4H_4O_5 \cdot 10H_2O$ (13, 14, 15, 75, 76).

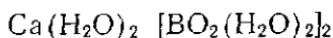
Для решения ряда вопросов необходимо было иметь сведения о состоянии боратов в водном растворе. Определением электропроводности и криоскопического коэффициента i Вант-Гоффа для разных боратов было доказано, что в разбавленных

растворах монобораты щелочных металлов диссоциируют как бинарные электролиты, между тем как полибораты гидролизуются до моноборатов. Тетра- и пентаборатионы существуют только в концентрированных растворах. Бораты щелочно-земельных металлов гидролизуются до борной кислоты. Бораты с двумя различными катионами, являющиеся двойными солями, в водном растворе разлагаются на монобораты с выделением свободной борной кислоты (16, 17, 18, 19, 21, 22). Эти выводы были подтверждены с помощью экстракции борной кислоты изоамиловым спиртом (20). Сняты кривые нагревания почти всех синтезированных боратов, определен их удельный вес и твердость (11).

Продвинулось вперед также изучение структуры боратов, что необходимо для установления точных формул. Большинство из них содержат кристаллизационную воду, которая может войти в решетку как молекула воды, гидроксильная группа или ион гидроксония. Более подробно исследован диборат бария $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и диборат кальция $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Эти исследования показывают, что диборат бария построен из следующих комплексных ионов.



Атом бора находится в тетраэдре, образованном тремя атомами кислорода и молекулой воды. Оба тетраэдра имеют два общих атома кислорода. Средние расстояния $\text{B} - \text{O} = 1,45 \text{ \AA}$ $\text{Ba} - \text{O} = 2,35 \text{ \AA}$. Диборат кальция имеет следующую формулу



Значительное число боратов охарактеризовано кристаллографически и рентгенографически (23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30). В отдельных случаях параметры элементарной ячейки кристаллов определены с большой точностью (23, 30, 33, 34). Это оказалось возможным благодаря дальнейшему развитию и усовершенствованию асимметрического метода, дающего возможность даже для кристаллов низкосимметричных систем, как моноклинная и триклинная, определять параметры элементарной ячейки кристаллов с точностью до нескольких единиц в четвертом десятичном знаке (23, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38).

Несколько работ посвящено изучению основных солей висмута, находящих довольно большое практическое применение. Их получают гидролизом нитрата висмута. При этом образуются смеси различных оксинитратов. Используя метод диф-

фузии, удалось изолировать из этой смеси три основных нитрата висмута в виде хорошо образованных кристаллов и дать их кристаллографическую и рентгенографическую характеристику. Получен также основной сульфат висмута (I 40—41).

Блейделлсом (40, 41, 42, 43, 44) изучена кристаллическая структура цис- и транс- диамминдигидридов двухвалентной платины $[Pt(NH_3)_2(CNS)_2]$. Саука и Озол изучали структуру тетрароданомеркуриата меди (45).

Значительное число работ посвящено изучению комплексных соединений. К таковым относятся работы Банковского по внутрикомплексным соединениям 8-меркаптохинолина, названного тиюоксином. Весьма благоприятная атомная группировка в этом соединении является причиной образования с многими элементами весьма прочных 5-членных циклов. Ряд этих комплексов (с Cu, Pd, Re, V, Mo) очень устойчивы в сильно кислых средах, что дает возможность определять следы одного элемента в присутствии значительных количеств других элементов, напр., медь в присутствии железа, палладий в присутствии платиновых элементов и т. д. (46, 47, 48, 53, 59). Приготовлены и охарактеризованы комплексы тиюоксина со следующими элементами Ag, Cu, Au, Zn, Cd, Hg, Tl, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Ru, Rh, Ir, Ge, Re. Синтезированы также галлоидопоизводные тиюоксина и получен ряд их солей (60, 61, 62). Несмотря на то, что тиюоксин является аналогом оксина по своим аналитическим свойствам он стоит ближе к серу содержащим реактивом типа $R \cdot SH$. В противоположность оксинатам, тиюоксинаты весьма устойчивы в кислых средах. Трудная растворимость тиюоксинатов в кислотах вместе с интенсивной окраской дало возможность разработать ряд чувствительных и специфических спектрофотометрических методов определения малых количеств одних элементов в присутствии других. Он является лучшим реагентом для определения следов меди (49, 56) в присутствии железа, палладия в присутствии других платиновых элементов (55), а также для определения молибдена (57), ванадия (58), марганца (54) и рения. Из других серу содержащих комплексов изучены комплексы тритиоугольной кислоты с Ni, Co, Fe, Mn. Установлен состав и константы диссоциация этих комплексов (50).

Несколько работ посвящено изучению тетрафенилборатов (I 32—35). Тетрафенилборат натрия успешно применен для определения калия, рубидия, цезия, аммония, таллия (63), некоторых аминов, азотистых оснований, купферона (64). Разработан еще другой метод определения калия осаждением его виннокислым анилином или пиридином и титрованием

полученного битартратного осадка гидроокисью натрия (65, 66). Дан метод определения натрия цинкуранилацетатом в присутствии калия (67). Изучались методы определения малых количеств магния в поваренной соли (68). Затронут вопрос о действии комплексонов на стеклянную посуду при работе с малыми концентрациями элементов (52). Упрощен метод получения нитрилтриуксусной кислоты (комплексон I) (51.)

Годе изучал окисление солей двухвалентного железа азотной кислотой в присутствии гидразина и показал, что гидразин тормозит скорость реакции, так как он уничтожает азотную кислоту (69, 70).

Исследована реакция образования феррита натрия из окиси железа и нитрата натрия (71).

Как видно из (1) нижеприведенного списка литературы, работниками Неорганической лаборатории Института химии АН ЛССР за отмеченный период опубликована 71 работа а работниками кафедры неорганической и аналитической химии Латвийского Государственного университета 59 работ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Краткий обзор научно-исследовательских работ химического факультета Латвийского Государственного университета за период с 1944 по 1957 г. Ученые Зап. ЛГУ, XV, Хим. фак. V, 187, 1957.
2. А. Д. Кешан, Проблемы химии боратов, Сб. Химия боратов 1953 г. стр. 13.
3. H. Gode un H. Simane, Stroncija diborata īpašības. Свойства дибората стронция, Изв. АН ЛССР, 1951, 4 (45), 629.
4. H. Gode, Litija tetaborāts. Тетраборат лития, Изв. АН ЛССР, 1949, 3 (20), 91.
5. А. Кешан, Совещание по вопросам химии боратов, Изв. АН СССР ОХН, 1953, № 3, 575.
5. H. Gode, Apspriede par borātu ķīmijas jautājumiem. Совещание по вопросам химии боратов. Изв. АН ЛССР, 1953, 2, 160.
6. А. Кешан, С. Вимба, Гексаборат кобальта, Изв. АН ЛССР, 1953, 3 (68), 123.
7. А. Кешан, Е. Шварц, Гексаборат калия-магния, Изв. АН ЛССР, 1953, 8 (73), 107.
8. А. Кешан, Е. Шварц, Гексаборат аммония-магния, Изв. АН ЛССР, 1954, 8 (85), 137.
9. А. Кешан, С. Вимба, Додекабораты калия-кобальта и аммония-кобальта, Изв. АН ЛССР, 1954, 3 (80), 115.
10. С. Вимба, Исследование в области боратов марганца и кобальта. Автореферат диссертации, Рига, 1954.
11. А. Кешан, Синтез боратов в водном растворе и их исследование, Изд. АН ЛССР, Рига, 1955.
12. Е. Шварц, А. Иевиньш, Пентаборат натрия-стронция, Изв. АН ЛССР, 1956, 11 (112) 151.
13. Е. Шварц, А. Иевиньш, Боротартраты щелочно-земельных металлов. Боротартрат калия-стронция, ЖНХ, 2 1494, 1957.

14. *Е. Шварц, А. Иевиньш*, Боротартраты щелочно-земельных металлов. П Боротартрат аммония-стронция ЖНХ 2, 1757, 1957.
15. *Е. М. Шварц, А. Ф. Иевиньш, М. А. Зильбер*, Боротартрат аммония-кадмия, ЖНХ (печатается).
16. *А. Кешан, С. Вимба, Е. Шварц*, Состояние боратов в водных растворах. Бораты щелочных металлов и аммония, Изв. АН ЛССР, 1955, 7 (96), 127.
17. *А. Кешан, Е. Шварц, С. Вимба*, Состояние боратов в водных растворах. II Бораты щелочно-земельных металлов, Изв. АН ЛССР 1955, 8 (97), 125.
18. *А. Кешан, С. Вимба, Е. Шварц*, Состояние боратов в водных растворах. III Бораты тяжелых металлов, Изв. АН ЛССР, 1955, 12 (101), 121.
19. *Е. Шварц*, Бораты щелочных и щелочно-земельных металлов и их состояние в водном растворе. Автореферат диссертации, Рига, 1955.
20. *Е. Шварц, А. Иевиньш*, Состояние боратов в водном растворе. IV Экстракция борной кислоты из боратов щелочных и щелочно-земельных металлов изоамиловым спиртом, Изв. АН ЛССР, 1956, 9 (110), 135.
21. *Е. Шварц, А. Иевиньш*, Состояние боратов типа двойных солей в водном растворе, ЖНХ, 2, 439, 1957.
22. *Е. Шварц, С. Вимба*, К вопросу о состоянии боратов в водном растворе, ЖНХ, 27, 23, 1957.
23. *Я. Озол, А. Иевиньш*, Кристаллографические и рентгенографические исследования дибората кальция $\text{CaV}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и прецизионное определение параметров элементарной ячейки моноклинных кристаллов, Изв. АН ЛССР, 1952, 11 (64), 119.
24. *А. Иевиньш, Я. Озол*, Исследование дибората кальция, ЖФХ, 27, 1510, 1953.
25. *Я. Озол, А. Иевиньш*, Кристаллографическое исследование дибората кальция, Сб. Химия боратов, Изд. АН ЛССР, Рига, 1953.
26. *А. Иевиньш, Я. Озол, С. Вимба*, Октаборат аммония кальция, ЖОХ, 26, 17, 1956.
27. *Е. Шварц, А. Иевиньш, Я. Озол*, Пентаборат аммония, ЖНХ, 1, 2236, 1956.
28. *Я. Озол, А. Иевиньш, С. Вимба*, Пентагидрат дибората бария $\text{BaV}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ЖНХ, 2, 2223, 1957.
29. *С. Вимба, А. Иевиньш, Я. Озол*, Тетрагидрат дибората бария $\text{BaV}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ЖНХ, 3, 325 (1958).
30. *А. Иевиньш, Я. Озол*, Прецизионное определение параметров элементарной ячейки кристаллов моноклинной системы, ДАН СССР 91, 527, 1953.
31. *Я. Озол, А. Иевиньш*, Рентгеновский термостат простой конструкции, Зав. Лаб. 19, 1242, 1953.
32. *А. Иевиньш, Я. Озол*, Термостатирование при прецизионном определении параметров элементарной ячейки кристаллов, Изв. АН ЛССР, 1953, 5 (70) 93.
33. *Я. Озол, А. Иевиньш*, Асимметрический метод прецизионного определения параметров элементарной ячейки моноклинных кристаллов, ЖТФ, 23, 176, 1955.
34. *Я. Озол, А. Иевиньш*, Прецизионное определение постоянных решетки моноклинных кристаллов, Изв. АН ЛССР, 1953, 6 (71) 105.
35. *А. Иевиньш, Я. Озол*, Прецизионное определение параметров элементарной ячейки кристаллов триклинной системы, ДАН СССР, 98, 589, 1955.

36. Я. Озол, А. Иевиньш, Прецизионное определение параметров элементарной ячейки кристаллов триклинной системы асимметрическим методом, ЖТФ, 25, 261, 1955.
37. Я. Озол, А. Иевиньш, Прецизионное определение постоянных решетки триклинных кристаллов, Изв. АН ЛССР, 1955, 6 (95) 119.
38. А. Иевиньш, Е. Шварц, О некоторых возможностях устранения ошибок при прецизионном определении параметров элементарной ячейки кристаллов, Изв. АН ЛССР, 1956, 2 (103), 117.
39. Е. Шварц, А. Иевиньш, Я. Озол, Пентаборат аммония, ЖНХ, 1, 2236, 1956.
40. Я. Блейделис, Рентгеноструктурное исследование цисдиамминдироданида двухвалентной платины, Изв. АН ЛССР, 1957, 1 (114), 121.
41. Я. Блейделис, Г. Бокий, Рентгеноструктурное исследование трансдиамминдироданида двухвалентной платины, Изв. АН ЛССР, 1956, 3 (116), 133.
42. Я. Я. Блейделис, Кристаллическая структура цис-[Pt(NH₃)₂(CNS)₂] Кристаллография, 2, 278, 1957.
43. Я. Блейделис, Г. Бокий, Кристаллическая структура трансдиамминдироданида двухвалентной платины. Кристаллография, 2, 281, 1957.
44. Я. Блейделис, Кристаллохимические исследования диамминдироданидов двухвалентной платины. Автореферат диссертации 1957.
45. Я. Слаука, Я. Озол, Рентгенографические исследования структуры кристаллов тетрароданомеркуриата меди, Изв. АН ЛССР, 1948, 10 (15), 133.
46. Ю. А. Банковский, Аналитическое применение 8-меркаптохинолина. Автореферат диссертации, 1952.
47. Ю. А. Банковский, Синтез 8-меркаптохинолина, Изв. АН ЛССР, 1952, 12 (65), 127.
48. Ю. А. Банковский, Аналитическое применение 8-меркаптохинолина, Изв. АН ЛССР, 1952, 9 (62), 111.
49. Ю. А. Банковский, Определение меди 8-аминохинолином, Изв. АН ЛССР, 1955, 9 (98), 115.
50. Ю. А. Банковский, А. Ф. Иевиньш, Состав и константы диссоциации комплексов никеля, кобальта, железа и марганца с солями триугольной кислоты, Изв. АН ЛССР, 1957, 3 (116), 123.
51. А. Ю. Банковский, А. Ф. Иевиньш, Упрощенный метод получения нитрилотриуксусной кислоты (комплексон I), Изв. АН ЛССР, 1957, 2 (115), 107.
52. Ю. А. Банковский, А. Ф. Иевиньш, Э. Лукша, К вопросу применения комплексон в химическом анализе и технике. Изв. АН ЛССР, 1957, 7 (120), 113.
53. В. И. Кузнецов, Ю. А. Банковский, А. Ф. Иевиньш, Аналитическое применение 8-меркаптохинолина (тиооксина) и его производных, ЖАХ 13, 267, 1958.
54. Ю. А. Банковский, А. Ф. Иевиньш, Э. Л. Лукша, Аналитическое применение 8-меркаптохинолина (тиооксина) и его производных IV. Колориметрическое определение марганца. ЖАХ (печатается).
55. Ю. А. Банковский, А. Ф. Иевиньш, Аналитическое применение 8-меркаптохинолина (тиооксина) и его производных. II. Колориметрическое определение малых количеств палладия, ЖАХ (печатается).
56. Ю. А. Банковский, А. Ф. Иевиньш, Аналитическое применение 8-меркаптохинолина (тиооксина) и его производных. III. Колориметрическое определение малых количеств меди, ЖАХ (печатается).
57. Ю. А. Банковский, Е. М. Шварц, А. Иевиньш, Аналитическое применение 8-меркаптохинолина (тиооксина) и его производных. V. Колориметрическое определение молибдена, ЖАХ (печатается).

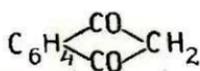
58. Ю. А. Банковский, Е. М. Шварц, А. Ф. Иевиньш, Аналитическое применение 8-меркаптохинолина (тиооксина) и его производных. VI. Ванадиевый комплекс тиооксина и его свойства, Изв. АН ЛССР (печатается).
59. Ю. А. Банковский, А. Ф. Иевиньш, Э. А. Лукаш, Упрощенный метод синтеза 8-меркаптохинолина (тиооксина) и получение его калиевой и натриевой солей, ЖОХ, 28, 269 (1958).
60. Ю. А. Банковский, Е. М. Шварц, А. Ф. Иевиньш, Синтез 3-бром-8-меркаптохинолина (3-бромтиооксина), Изв. АН ЛССР (печатается).
61. Ю. А. Банковский, С. Лобанова, Аналитические применения 8-меркаптохинолина (тиооксина). II. Внутриклеточные соли галогенопроизводных тиооксина и их растворимость в органических растворителях, ЖАХ (печатается).
62. Ю. А. Банковский, С. Лобанова, Синтез 6-бром-8-меркаптохинолина (6-бромтиооксина) и его некоторые свойства, ЖОХ (печатается).
63. А. Вейс, А. Иевиньш, Определение галлия высокочастотными титрованием тетрафенилборнатрием, ЖАХ (печатается)
64. А. Вейс, Я. Линаберг, Количественное определение купферона тетрафенилборатом натрия, Учен. записки ЛГУ, XV, Хим. фак., V, 247, 1957.
65. Я. Озол, А. Иевиньш, Определение калия в горных породах Изв. АН ЛССР, 1951, 11 (52), 1739.
66. А. Иевиньш, Я. Озол, Объемное определение калия, ЖАХ, 8, 53, 1953.
67. А. Иевиньш, Я. Озол, Определение натрия цинк-уриилацетатом в присутствии калия, Изв. АН ЛССР, 1951, 4 (45), 609.
68. А. Иевиньш, Э. Кауцис, Определение малых количеств магния в поваренной соли, Тр. Инст. химии АН ЛССР, 1, 68, 1950.
69. Г. К. Года, Окисление солей двухвалентного железа в азотной кислоте в присутствии гидразина, Изв. АН ЛССР, 1951, 1 (42), 115.
70. H. Gode, Par oksidēšanas-reducēšanas reakcijām, Реакции окисления и восстановления, Rad. Latv. skola, 1952, 11, 76.
71. Л. Осипов, А. Иевиньш, А. Вайвадс, Феррит натрия, Учен. записки ЛГУ, XV; Хим. фак., 225, 1957.
72. А. Д. Кешан, В. В. Хадорченко, Исследование системы $\text{Cu}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, Учен. записки ЛГУ, XV, Хим. фак., V, 237, 1957.
73. Г. Года, Извлечение борной кислоты из природных рассолов и сбросных вод промышленности, Сб. Химия боратов, изд. АН ЛССР, Рига, 1953, стр. 13.

G. Vanags

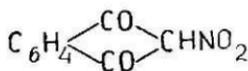
PADOMJU LATVIJAS ORGANIĶU SASNIEGUMI

Pēc otrā pasaules kara Padomju Latvijā ir izvērkušies plaši pētniecības darbi organiskās ķīmijas laukā. Galvenie šo pētniecisko darbu centri ir bijuši: LVU Ķīmijas fakultate un LPSR Zinātņu akadēmijas institūti: Ķīmijas, Mežsaimniecības problēmu un Organiskās sintēzes institūts. Darbi organiskajā ķīmijā ir strādāti arī Rīgas Medicīnas institūtā, Latvijas Lauksaimniecības Akadēmijā, Rīgas Pedagoģiskajā institūtā u. c. Īsā laika dēļ, kas dots manā rīcībā, man, protams, nav iespējams kaut cik sīkāk pakavēties pie visiem pētījumiem. Ņemot vērā, ka arī dažos tālākos referatos tiks skarti organiskās ķīmijas un ķīmijas tehnoloģijas jautājumi, un proti, biedru Hillera, Odincova un Kalniņa ziņojumos, es pie šīm problēmām neapstāšos, bet īsi pakavēšos galv. kārtā pie organīķu sasniegumiem sintēzes laukā.

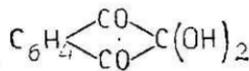
Ir veikti plaši eksperimentāli pētījumi β -diketonu rindā prof. G. Vanaga vispārējā vadībā. No β -diketoniem plaši pētīts indandions —1,3 (I) un tā atvasinājumi, sevišķi 2-nitroindandions —1,3 (II), kas ir izrādījušies ļoti interesanta viela kā no tīri teoretiskā, tā arī praktiskā viedokļa. Tā strukturu ķīmiskā ceļā ir pētījusi E. Gudriniece, ar ultravioleto absorbcijas spektru palīdzību — J. Eiduss un S. Hillers.



I



II



III

Nitroindandiona sāļi ļoti labi kristalizējas un daudzi no tiem, sevišķi ar organiskām bazēm ir maz šķīstoši, kādēļ nitroindandionu ar sekmēm var lietot organisko bazu izolēšanai, raksturošanai un identificēšanai. Izstrādāta arī metode pinnējo un otrējo aminu atdalīšanai no trešējiem ar nitroindandiona palīdzību.

Nitroindandions dod kompleksus savienojumus ar attiecīgiem jodīdiem un jodu, t. i. ar polijodīdiem. Šādus kompleksus

plaši pētījis M. Lipmanis, tie lieliski kristalizējas, veidojot tumšus kristalus ar bronzas viršmas spīdumu.

Nitroindandions ar daudziem savienojumiem dod raksturīgas krāsu reakcijas, ko var izmantot šo savienojumu konstatēšanai. Tā, piem. M. Mackanova ir noskaidrojusi, ka ļoti jutīgas reakcijas ir ar pirolu un tā atvasinājumiem, tāpat ar indoliem un karbazolu. Dažus pirolus un indolus var konstatēt jau atšķaidījumā 1:500000 — 1:1 milj., N-metilpirolu pat atšķaidījumā 1:10 milj. Ar nitroindandionu var viegli pierādīt pirolu indolu klātbūtni naftā, pie kam pietiek ņemt tikai pāris pilienus naftas.

Tāpat M. Mackanova ir izstrādājusi krāsu reakciju antiipirina konstatēšanai, ko citas antiipiretiskas vielas nedod, un arī hidrazina konstatēšanai; hidroksilamins pat lielā pārkūmā šo reakciju nedod un hidrazina pierādīšanu netraucē. E. Vanaga ir izstrādājusi specifisku reakciju formaldehida konstatēšanai — sērskābes šķīdumā rodas zaļa fluorescences, citi aldehīdi šo reakciju nedod.

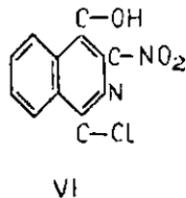
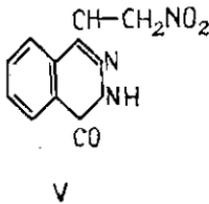
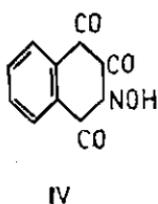
Darbojoties uz nitroindandionu ar chloru vai bromu viegli iegūst chlor- vai bromnitroindandionu. Darbojoties uz sudraba nitroindandionātu ar jodu M. Lipmanis ieguva arī jodnitroindandionu. Šie savienojumi savukārt dod krāsu reakcijas ar karbazolu, pirolu u. c. savienojumiem, kuros ir pirola gredzens. Specifiska reakcija ar triptofanu — rožains krāsojums ar zaļu fluorescenci un melnām nogulsnēm (V. Petrovska).

Ja bromnitroindandionu silda augstverdošos šķīdinātājos, tas atšķēļ nitrozilbromīdu un dod nihidrinu (III) — vērtīgu reagentu α -aminoskābju konstatēšanai. Tā ir visvienkāršākā metode šī samērā grūti pieietamā reagenta ātrai iegūšanai laboratorijas apstākļos.

Kā zināms, analītiska nozīme ir arī dažiem oksīmiem. V. Zelmene ir sīkāk pētījusi nitroindandiona oksīmu. Izrādījās, ka arī tas dod maz šķīstošus sāļus ar dažām organiskām bazēm. Sevišķi raksturīgi, ka maz šķīstoši ir pirmējo alifātisko amīnu sāļi, ko var izmantot to izolēšanai.

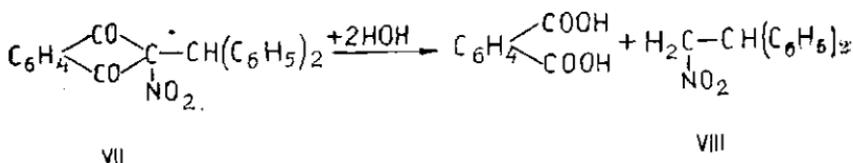
Nitroindandionu un tā atvasinājumus var ar sekmēm izmantot jaunu savienojumu sintezei, piem., var samērā viegli nonākt pie dažādiem heterocikliskiem savienojumiem. Tā, piem. E. Vanaga ir rādījusi, ka etiķskābes anhidrīda ietekmē nitroindandions izomerizējas par ftalonimīdu (IV). Šis pēdējais, līdzīgi nitroindandionam, arī dod ļoti savdabīgus kompleksus ar polijodīdiem.

Iedarbojoties ar hidrazina hidratu uz nitroindandionu, M. Mackanova ir ieguvusi nitrometilftalazonu (V). Ir zināms, ka daži ftalazona atvasinājumi ir aktīvi pret tuberkulozes baktērijām, kādēļ tiek plašāk pētīti šīs grupas atvasinājumi.



Pētot nitroindandiona oksīma Bekmana pārgrupēšanu. V. Zelmene ir ieguvusi 1-chlor-3-nitro-4-oksīzochinolīnu (VI). Tādā kārtā te rasta pāreja no samērā viegli pieietamiem indandiona atvasinājumiem uz svarīgajiem izochinolīna atvasinājumiem. Tā kā pēdējā savienojuma piridīna gredzenā ir aktīvas funkcionālas grupas, tad šis savienojums savukārt var nodarēt daudz jaunu izochinolīna atvasinājumu pagatavošanai, no kuriem dažam labam, pēc iepriekšējas pārbaudes, liekas, piemīt fizioloģiska iedarbība.

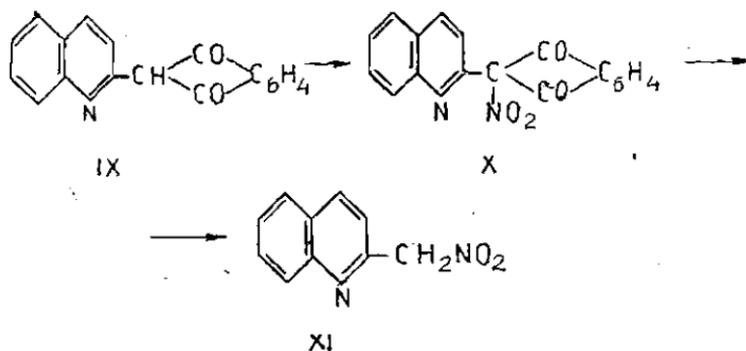
Nitroindandions viegli kondensējas ar hidroliem. Tā kondensācijas produktu ar benzhidrolu ir pētījušas V. Platpiere un M. Mackanova, ar ksanthidrolu — L. Geita, ar fluorenolu un Michlera hidrolu — J. Romadana. No iegūtajiem kondensācijas produktiem vissistematiskāk ir pētīts 2-nitro-2-benzhidrilindandions (VII). Sārnu ietekmē tas ātšķēļ ftalskābi un dod benzhidrilnitrometānu (VIII). Tādā kārtā šī reakciju virkne dod mums iespēju apmainīt benzhidrolā un citos hidrolos hidroksilgrupu pret nitrogrupu. Šī reakcija ir proponēta kā «nitrometilēšanas» reakcija.



Kā redzams, šinī reakcijā ir iespējams iegūt nitrometilsavienojumus, ja vien ir pieietams attiecīgs 2-nitro-2-aizvietots indandions. Pētījumus šai virzienā ir plaši attīstījis L. Zalukajevs, piegriežot galveno vērību tādu nitrometilatvasinājumu iegūšanai, kas citādā ceļā ir grūti pieietami, piem., heterocikliskie nitrometilatvasinājumi. Uz chinolīlnitrometāna piemēra ir izstrādāta vispārējā metode šādu savienojumu iegūšanai.

Par sāku materialu nodar viegli iegūstamie ftaloni, kas vienā savā tautomerā formā ir indandiona atvasinājumi (IX).

Tie viegli nitrējami un nitrosavienojumi (X) sašķeljami saskaņā ar vispārējo schemu:



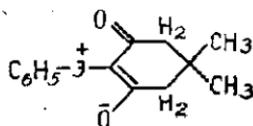
Šinīs savienojumos (XI) ir ļoti aktīva metilengrupa, kādēļ tie var atrast pielietojumu visdažādākās sintezēs, ar to palīdzību var ievadīt heterociklisko palieku dažādos organiskos savienojumos. Šādi nitrometāni ar heterociklisko aizvietotāju (XI), piem., viegli pievienojas aktīvai divkāršai saitei bez kāda katalizatora. Tā, piem., 2-nitrometilchinolīns ar chalkonu dod pievienošanās produktus ar iznākumu virs 90%.

Nitroindandiona rūpniecisku ražošanu ir apguvusi Vojkova vārdā nosauktā rūpnīca, kā reagentu to laiž pārdošanā Ķīmisko reaktīvu institūts («Иреа»), un tas pieņemts arī Vispasaules izstādei, kas notiks nākošā gadā Briselē. Šai izstādei pieņemts arī otrs preparāts — bindons — reģents uz amino- un nitrosavienojumiem.

Tā kā nitroindandions ir izrādījies ar tik interesantām īpašībām un ar tik lielu ķīmisko aktivitāti, tad radās interese pētīt arī citus 2-nitro-diketonus-1,3. E. Gudriniece kopā ar O. Neilānu ir pētījuši nitrodimedonu, ar E. Dreimāni — nitroperinaftindandionu, ar D. Kurgānu — 2-nitro-5-fenilcikloheksandionu u. c., pie kam konstatēta gan līdzība ar nitroindandionu, gan arī specifiskas atšķirības. L. Zalukajevs ir pētījis nitrodibenzolmetānu, kas, kā necikliska β-diketona piemērs, uzrāda lielāku atšķirību. Nitrodimetoksiindandionu ir pagatavojuši I. Stunda. Jaunas metodes paša nitroindandiona iegūšanai pēta E. Baumanis.

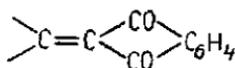
Sakarā ar plašiem nitrēto β-diketonu pētījumiem radās interese arī par attiecīgiem sulfurētiem savienojumiem. E. Gudriniece un E. Dreimānis ir rādījuši, ka β-diketonus var sulfurēt ar dioksanasulfotrioksīdu, un tādā kārtā ieguvuši līdz šim ne-

pazīstamu β -diketonu sulfoskābju savienojumu grupu. Ar sek-
mēm ir sulfurēts indandions, fenilindandions, perinaftindan-
dions, dimedons, 5-fenilcikloheksandions un dibenzoilmetāns.
No indandiona ir izdevies iegūt arī indandiondisulfoskābi, kas
modina lielu teoretisku interesi. E. Gudriniece kopā ar O. Nei-
landu ir pagatavojuši vēl kādu jaunu savienojumu grupu β -di-
ketonu rindā, un proti, jodonija savienojumus, kas rodas, dime-
donam iedarbojoties ar jodozobenzolu:

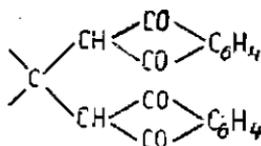


Fenildimedoniljodons.

Indandions, kā β -diketons, viegli kondensējas ar karbonil-
savienojumiem — aldehīdiem, ketoniem, chinoniem. Atkarībā no
karbonilsavienojuma, kā arī darba apstākļiem, var iegūt divē-
jāda tipa savienojumus (XII un XIII):



XII



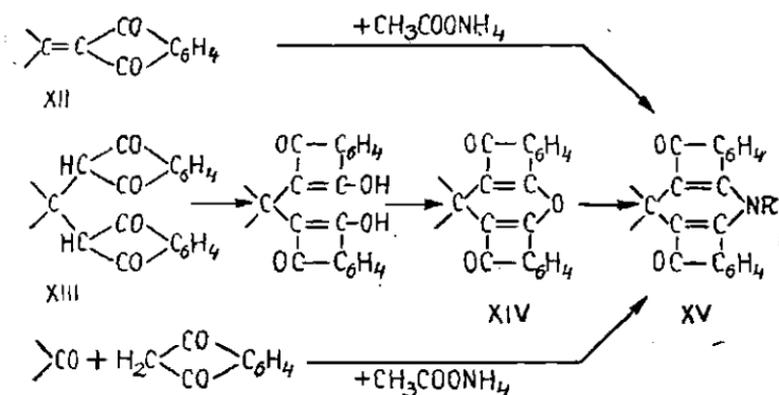
XIII

Pēdējie ir interesanti ar to, ka tie pie viena C ir 2 indandiona
grupas. Plašā pētījumu virknē, ko veikusi L. Geita, ir rādīts,
ka šie diindandionilatvasinājumi no savām enolformām viegli
atšķel ūdeni un dod attiecīgu pirānu (XIV), kas amonjaka vai
aminu iedarbībā pāriet par attiecīgu dihidropiridīnu (XV). Ja
šiem savienojumiem 4-vietā ir ūdeņradis, tad šādi savienojumi
viegli oksidējas par attiecīgiem piridīniem. Pirāna skābekļa
apmaiņa pret slāpekli ne arvien notiek pietiekoši viegli. Izrādās,
ka to noskaidrojis G. Duburs, ka šos piridīna atvasinājumus
var iegūt arī apejot pirāna stadiju, un proti, darbojoties tieši
uz diindandionilatvasinājumiem ar amonija acetātu.

Izrādījās, ka arī arilidenindandioni ar amonija acetātu dod to
pašu dihidropiridīnu. Tādā kārtā plašāku pētījumu rezultātā,
kas veikti kopā ar L. Geitu, G. Duburu un studentiem J. Frei-
mani, G. Zaķi, E. Stankeviču un E. Grēnu, noskaidrots, ka, kar-



sējot kopā aldehīdu vai citu karbonilsavienojumu, indandionu un amonija acetātu, mēs vienkāršā ceļā nonākam pie komplīcētiem policikliskiem heterosavienojumiem, t. i. pie sistemām, kas atgādina alkaloidu skeletus.

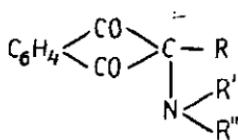


No literatūras ir zināms, ka daudziem indandiona atvasinājumiem piemīt fizioloģiska aktivitāte. Piem., fenilindandions ir izrādījies labs asins antikoagulants. Esam pagatavojuši lielāku daudzumu šī fenilindandiona, tas sistemātiski pētīts Ļeņingradas asins pārļiešanas institūtā, ir izrādījies labāks par pašreiz lietojamo dikumarīnu un šodien tiek jau pielietots daudzās dziedniecības iestādēs.

Vēl aktīvāks asins antikoagulants ir izrādījies difenilacetilindandions, ko sintezējusi V. Zelmeņa un kas ar labām sekmēm pašreiz tiek pārbaudīts Ļeņingradas asins pārļiešanas institūtā. Šim savienojumam izrādījusies arī kāda cita vērtīga īpašība: tas darbojas kā spēcīgs rodenticīds un pašreiz Ļeņingradā un Moldāvijā tiek izdarīti plaši mēģinājumi žurku un citu grauzēju iznīcināšanai ar šī preparāta palīdzību. Vēl labāks rodenticīds ir V. Zelmeņa sintezētais pivalilindandions, ko pārbauda Ļeņingradas augu aizsardzības institūtā. Sai sakarībā T. Dumpis izstrādā jaunas metodes acilindandionu sintezei.

Arī daži citi mūsu sintezētie preparāti uzrādījuši spēcīgu fizioloģisku iedarbību. Tā, piem., L. Geitā sintezētais diindandionilacenaftenons ir ļoti labs asins antikoagulants, kura plašāka pārbaude klīnikā ir ļoti vēlama, labi antikoagulanti ir arī chlorfenilindandions un oksimetil-fenilindandions. L. Geitā sintezētais diindandionilfenantrons uzrāda spēcīgas bakteriostatiskas īpašības. Arī šī savienojuma pārbaude vēl nav noviesta līdz galam. Zīmīgi, ka visi šie savienojumi ir ļoti maz toksiski.

Lai iegūtu jaunus fizioloģiski aktīvus savienojumus indandiona grupā, kopā ar A. Ārenu tiek veikti sistematiski pētījumi aminogrupas ievadišanā 2- aizvietotos indandionos. Par sākumvielu ir lietots bromfenilindandions, kas ar amonjaku vai amīniem apmaina halogenu pret aminogrupu, kā arī izmantotas citas metodes šādu savienojumu (XVI) iegūšanai. Iepriekšējā pārbaudē dažiem šādiem savienojumiem ir izrādījušās spazmo-



XVI

litiskas īpašības, līdzīgas papaverīnam, vienam savienojumam — arī atropīnam līdzīgas īpašības. Līdzīga tipa savienojumus, kā to rādījusi R. Silarāja, var iegūt arī no bromindandionkarbonskābes estera, kamēr chlorindandionkarbonskābes estera chlora atoms ar amīniem neiedarbojas.

E. Gudriniece ir sākusi sistematiski pētīt diazonija sāļu iedarbību ar cikliskiem β-diketoniem. Pirmie rezultāti rāda, ka daži iegūtie arilazosavienojumi var interesēt kā krāsvielas un kā analītiski reaģenti.

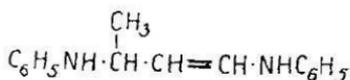
E. Gudriniece ir veikusi plašāku darbu seriju par dažu kondensētu sistēmu chlormetilēšanu. Iegūtie chlormetilatvasinājumi parasti ir izrādījušies fizioloģiski visai agresīvi, tie ļoti kairina ādu un gļotādas. No tiem ir pagatavota vīnkne atvasinājumu, starp citu arī dažādas ariletikšķābes, kas var modināt interesi kā dažu augšanas vielu tālākie analogi. Dažas iespējas, ko paver šie darbi, līdz šim palikušas pa lielākai daļai neizmantotas.

Prof. Pauls Kalniņš ir daudz nodarbojies ar keto-enoltautomerijas jautājumiem. Viņš izteica un aizstāvēja uzskatu, ka acetetiķesteris enolizējas nevis, kā to parasti pieņem, ketokarbonilgrupā, bet gan estera grupā, un centās to pierādīt ar raksturīgām acetetiķestera pārvēršanās reakcijām. Pētot indandiona un acetona kondensācijas produktu, P. Kalniņš nāk pie secinājuma, ka atkarībā no apstākļiem rodas 2 produkti: vai nu diindandiondimetilmetans, vai dibenzoilendimetilpirans. Pēdējais amonjaka ietekmē dod dibenzoilendihidropiridīnu. Pēc P. Kalniņa domām dibenzoilendimetilpirans var noderēt par modeļvielu, lai noskaidrotu lignīna reakciju ar amonjaku un Šveicera reaktīvu. Vēlāk P. Kalniņš ir sintezējis vairākas lig-

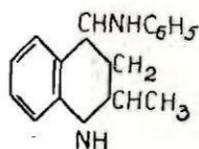
nina modeļvielas. Pētot tā saukto «Langenbeka vielu», P. Kalniņš kopā ar S. Hilleru nāk pie secinājuma, ka šī viela ir tetrafenilciklopropana- α -oksikarbonskābes- α -laktons.

L. Zalukajevs ir izstrādājis jaunu metodi chinaldina un tā homologo iegūšanai. Kā zināms, chinaldinu parasti iegūst pēc Döbnera un Millera metodes, lietojot konc. sālsskābi, kas ļoti korodē aparāturu. Zalukajevs ir devis metodi chinaldina iegūšanai pavisam bez skābes lietošanas. Ērta chinaldina iegūšana paver ceļu tā plašai pielietošanai praksē, piem., α -vinilchinaldina iegūšanai no chinaldina un formaldehida, kas var dot vērtīgus polimerus.

L. Zalukajevs plaši pētījis arī aromatisko amīnu vai to N-mo-
noalkilaizvietoto atvasinājumu iedarbību ar alifatiskiem aldehīdiem bez kādiem kondensācijas līdzekļiem. Šīm vielām ir nozīme kā kaučuka antioksidantiem. Virknē darbu ir rādīts, ka anilīna un acetaldehīda iedarbības produkts ir nevis 1,3-dianilīnobutens-2 (XVII), kā to parasti pieņem, bet gan tetrahydrochinolīna atvasinājums (XVIII).



XVII



XVIII

No chinolīna atvasinājumiem liela nozīme kā analītiskam reagentam ir 8-oksichinolīnam. A. Bankovskis ir sintezējis 8-merkaptochinolīnu, kā arī dažus tā atvasinājumus, un virknē darbu ir rādījis, ka tas ir ļoti vērtīgs analītisks reagents daudzu kationu noteikšanai.

No sintetiskiem darbiem heterociklisko savienojumu rindā nevar neatzīmēt arī H. Vasermaņa plašos pētījumus par jaunu bis-kvartaro amonija sāļu iegūšanu, kur slāpekļis ir 5- vai 6-locekļu gredzenā un abus slāpekļa atomus šķir garāka metilengrupa, kā arī dažu citu grupu virkne. Dažas šādas vielas ir izrādījušās ar spēcīgu fizioloģisku iedarbību.

Par plašiem sintetiskiem pētījumiem furāna rindā ziņos savā referatā b. Hillers.

Doc. V. Grinšteins veicis pētījumus vairākās bioloģiski aktīvu vielu grupās. Ir pētīta vielu poliploidās aktivitātes un mitozes indes funkciju atkarība no ķīmiskās struktūras un noskaidrotas alkaloidu satura maiņas eksperimentāli iegūtās poli-

ploidās *Datura stramonium* formās. Šo formu alkaloidu saturs ir par 50—100% augstāks nekā parasto diploidu formu alkaloidu saturs. Darba nozīme ir tā, ka tas dod vadlīnijas jaunu poliploidi aktīvu vielu un mitozes inžū sintēzei, kā arī parāda, ka poliploidās formās bieži ir augstāks bioloģiski aktīvo vielu saturs nekā diploidās formās.

Citā darbu serijā ir pētīta C-vitamina dinamika un biosintēze augos; C-vitamina saturs noteikts vairāk nekā 200 dažādās LPSR audzētās gladiolu šķirnēs, kā arī noskaidrots C vitamīna sadalījums augā un dinamika. No pētījumiem izriet, ka gladiolas satur ļoti maz dehidroaskorbīnskābes, bet gan lielākus daudzumus citu vielu, kas, šķiet, kopā ar C vitamīnu veido augā vienotu redokssistēmu.

Askorbīnskābes biosintēzes pētījumi dīgstošās dārza pupās deva iespēju secināt, ka askorbīnskābe rodas fermentatīvā šūnu iekšējās elpošanas procesā, kuru katalizējošie fermenti ir saistīti ar šūnu strukturu. Šo strukturu noārdot, izbeidzas arī askorbīnskābes biosintēze.

Pētot ievu fitoncīdus un to ietekmi uz fermentu sistēmām, V. Grīnšteins kopā ar Leimani noskaidrojuši ievu eterisko eļļu un ievu fitoncīdu identitāti.

Tālāk V. Grīnšteins ar līdzstr. Villeri, Valdšteinu, Elfr. Kalniņu ir pētījuši tādu vielu sintēzi, iedarbību uz fermentu sistēmām un iedarbības atkarību no struktūras, kuras ietekmē tuberkulozes mikobakterijas. Pētīta usnīnskābe un tai radniecīgie dibenzofurana atvasinājumi. Pagatavoti vairāki jauni slāpekli saturoši usnīnskābes atvasinājumi, no kuriem daži iedarbojas samērā spēcīgi uz tuberkulozes mikobakterijām. Pētīts usnīnskābes un tai strukturāli radniecīgu savienojumu antibioloģiskās iedarbības mehānisms. Izrādās, ka usnīnskābe kavē peroksīdāzes darbību un nobremzē neorganiskā fosfāta saistīšanos rauga šūnās. Šī īpatnība ir saistīta ar β -triketonu vai diketonu grupējumu molekulā. Noskaidrota arī dibenzofurana atvasinājumu, kā arī dažu ciankarbonskābju hidrazīdu ietekme uz vairākām augu fermentu sistēmām. Pa lielākai daļai tie savienojumi, kas iedarbojas uz tuberkulozes mikobakterijām, iedarbojas arī uz augstāko augu fermentiem.

Doc. J. Romadana kopā ar virkni līdzstrādnieku: Vitolu, Pelčeri, Bērziņu, Rendeli pēta aromatisko savienojumu alkilēšanu ar spirtiem BF₃ klātienē. Darba rezultātā ir izstrādāta alkilēšanas metode ar spirtu un BF₃ molekularu savienojumu. Ir alkilēts naftalīns, difenils, benzols un toluols ar dažādiem spirtiem, sākot ar etilspirtu un beidzot ar heksilspirtu.

Alkilējot naftalīnu pie parastā spiediena un 165—170° temperatūrā, iegūts α - un β -alkilnaftalīnu un dialkilnaftalīnu maisījums. No pēdējiem galvenais ir 1,4-izomers. Ja reakciju veic autoklavā pie 15—25 atm., dabū galv. k. β -alkilnaftalīnus maisījumā ar dialkilnaftalīniem. Difenils dažādos apstākļos alkilējas gandrīz tikai μ -vietā; iegūti mono- un dialkildifenili. Alkilējot toluolu pie 50—60 atm. spiediena un 170—200°, iegūti šādi interesanti rezultāti: rodas galv. k. 1-metil-4-alkilbenzoli ar 60—88% iznākumu; m- un o-alkiltoluolu nav vairāk par 15—20%. 1,4-alkilbenzolu iegūšanai ir liela preparatīva nozīme, jo šos savienojumus var oksidēt par tereftālskābi, kas ir izejviela mākslīgu šķiedru ražošanai.

Alkilējot benzolu ar spirta un BF_3 molekularu savienojumu, iegūts etilbenzols, kas noder par sākumvielu stirola iegūšanai. Reizē iegūti arī dietilbenzoli, starp kuriem 1,4-dietilbenzola ir 74—78%. Alkilējot benzolu ar propil- vai izopropilspirtu ar 75—80% iznākumu iegūts izopropilbenzols. Ar butil- un izobutilspirtu tāpat iegūts izobutilbenzols ar 91% iznākumu. Kā zināms, izopropilbenzolu tagad lieto fenola un acetona iegūšanai, no izobutilbenzola ir cerības iegūt metiletilketonu.

Alkilēšanas procesā novērota arī eteru rašanās. Izolēts norm. dibutīleteris, diizobutīleteris un diizoamīleteris. Atrasti nosacījumi, kādos šī reakcija kļūst par galveno. Šādiem eteriem ir nozīme Grignard'a sintezēs, kā šķīdinātājiem u. c.

No sacītā secināms, ka BF_3 kā katalizatora pielietošana sola vislabākās izredzes. Lētai un ērtai alkil- un dialkilbenzolu iegūšanai ir liela nozīme, jo tā iegūstams vērtīgs izejmaterials tālākām rūpnieciskām sintezēm.

No šī īsā, saraustītā un nepilnīgā pārskata — to papildinās vēl tālākie referenti — redzams, ka Padomju Latvijas organiķi ir izvērtuši diezgan plašu pētniecisku darbu dažādos virzienos, pie kam darbs kļuvis sevišķi intensīvs pēdējā laikā. Tā, piem., pēc pavirša saskaitījuma LVU organiskās ķīmijas katedrā pārskata laikā ir izstrādāts un publicēts ap 50 darbu, bet nodoti iespiešanai — 25 darbi. Tātad nākamgad šīn laikā būs iespiesti jau ne mazāk kā 75 darbi. Kas mums bija, kad sākām darbu pēc kara? Bija saglabājušies daži vecie kadri un bija dažas iecirstas stigas pētnieciskā laukā, kas noderēja par izejpunktu tālākam darbam. Darbs bija jāorganizē tikpat kā no jauna, bija jāaudzina jauni kadri. Un šodien? Mums ir kupli sazēlusi jauno organiķu audze, ir daudzi, kas jau ieguvuši kandidata gradu, ieguvuši lielu iemaņu darbā un sekmīgi strādā kā augstskolās, tā Akadēmijas institutos. Ir zīmīgi, ka arī pirmās ķīmiķu doktoru disertācijas Padomju Latvijā ir aizstāvējuši organiķi: Odincovs, Zalukajevs, arī b. Hillera kandidata disertācija bija

proponēta pielīdzināt doktora disertācijai. Cik vērojams, tad tie pārkāpj tālā nākotnē vēl daži organīķi aizstāvēs savas doktora disertācijas.

Kā labs pierādījums tam, ka mūsu darbs ir atzīts, noder kaut tas fakts, ka blakus pastāvošiem Akadēmijas institūtiem ar šo gadu nāca klāt vēl jauns institūts tieši organīķiem, un proti, Organiskās sintēzes institūts.

Rīgas organīķi ir ieguvuši savu noteiktu seju un šo seju pazīst daudzi Padomju Savienībā, viens otrs arī tālākā pasaulē. Tuvāku pazīšanasos veicina arī dažādas apspriedes un konferences, kur esam piedalījušies gan mēs, gan arī paši sarīkojuši un aicinājuši citus piedalīties. Atkal viens zīmīgs salīdzinājums. 1948. gadā Rīgā notika Vissavienības Zinātņu akadēmijas ķīmijas nodaļas izbraukuma sesija. Piedalījās ievērojami akademiķi, arī mēs nolasījām dažus referātus. Vienu otru kontaktu nodibinājām, bet ciešākas saites neradās, mēs vēl bijām par vājiem un nedrošiem, mums vēl nebija savas sejas. Šogad Rīgā notika 2 lielas organīķu konferences: februārī — martā — par β -diketonu tautomeriju un nupat oktobrī par pīridīna un chinolīna ķīmiju. Abās bija dzīva piedalīšanās: katrā ap 60 dalībnieku, kas nāca ārpus Latvijas robežām — no dažādām Padomju Savienības pilsētām, daži arī no demokrātiskajām republikām. Tātad tās jau bija konferences ar Vissavienības nozīmi. Noritēja dzīvi, spraīgi, konferenču dalībnieki apmierināti. Rīga sāk kļūt par vietu, kur notiek vērtīgas konferences. Kad es šoruden biju Kazanā, nācās satīties ar daudziem ievērojamiem organīķiem un dzirdēt daudz labu atsauksmju kā par Rīgas organīķu darbiem, tā arī par labi organizētām konferencēm.

Rīgas ķīmīķiem kādreiz — Rīgas Politehniskā institūta laikos — bija sava noteikta seja, ko pazina ne tikai Krievijā, bet visā pasaulē. Pašreiz Rīgas ķīmīķiem atkal zīmējas savas sejas kontūras. Gādāsim ar saviem darbiem, lai šīs kontūras kļūst arvien skaidrākas un pievilcīgākas.

Л. К. Лепинь

РАЗВИТИЕ НАУЧНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ МЫСЛИ В ОБЛАСТИ ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ В СОВЕТСКОЙ ЛАТВИИ*

В центре внимания физико-химиков республики, группирующихся на химическом факультете Университета и в Институте химии Академии наук, стояла одна основная проблема, — проблема механизма процессов, протекающих на поверхности твердых тел при их контакте с электролитами, как в присутствии воздуха, так и в его отсутствии. Эти процессы весьма разнообразны и издавна привлекают внимание физико-химиков всех стран, благодаря не только их практическому значению, но и, в еще большей степени, их теоретической важности, что не требует доказательств. Несмотря на многообразие этих процессов, они, тем не менее, могут быть разграничены в зависимости от того, какие именно твердые тела и при каких условиях вступают в контакт с окружающей средой.

Мы можем здесь встретиться с чисто поверхностными явлениями, не сопровождаемыми нарушениями кристаллической решетки (или иной структуры) твердого тела и являющимися первым звеном в цепи взаимодействий твердых тел с окружающей средой. Среди этих явлений основными являются адсорбция и поверхностные химические реакции (для которых иногда не совсем правильно применяют термин хемосорбция).

Однако, в очень многих случаях сорбционное равновесие не устанавливается, и вслед за этой первой стадией, длящейся иногда лишь мгновения, следуют более глубокие необратимые изменения поверхности твердых тел (собственно хемосорбция), вследствие чего наступает и разрушение структуры данного твердого тела, ярким примером которого может служить коррозия металлов и ряд других важных для практики материалов.

Обе эти группы явлений были предметом исследований физико-химиков Советской Латвии. В своем докладе я коснусь

* Доклад на юбилейном заседании химиков республики, посвященном 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции.

лишь уже опубликованных работ, но не буду излагать их в хронологическом порядке, иначе получилась бы слишком пестрая картина. Постараюсь выявить основные направления.

Начну с поверхностных химических реакций. Объектом исследования был беззольный активированный уголь, приводимый в контакт с электролитами в атмосфере воздуха и имеющий на своей поверхности, как это было показано Н. А. Шиловым и его школой, поверхностные окислы, т. е. окисленные атомы углерода, связанные тем или иным числом валентных (электронных) связей (меньшим 4) с атомами как углерода, так и глубинными атомами графитовой решетки активированного угля.

В случае такого угля при постоянстве парциального давления кислорода и температуры устанавливается сложное равновесие. Удалось показать, что это равновесие подчиняется законам химического равновесия (закон действия масс, правило фаз (1)), на основании чего могла быть раскрыта зависимость величины сорбции ионов электролита от различных параметров (парциальное давление кислорода, концентрация электролита, температура, рН среды). Напр., для величины адсорбции аниона 1—1 валентного электролита эта зависимость выражается через

$$a_{\text{An}} = 2 C_{\text{max}} \left\{ \frac{K_1 P_{\text{O}_2}^{1/2}}{1 + K_1 P_{\text{O}_2}^{1/2}} \right\} \left\{ \frac{K_2 C_{\text{An}}}{C_{\text{OH}} + K_2 C_{\text{An}}} \right\} \quad (1)$$

где C_{max} — максимальное число окисленных атомов углерода,

P_{O_2} — парциальное давление кислорода,

C_{An} и C_{OH} — концентрация соответственно анионов и OH-ионов в растворе.

K_1 и K_2 константы равновесия, связанные с температурой (T) известным термодинамическим уравнением

$$K = K_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (2)$$

где Q — теплота соответствующей поверхностной реакции (окисления, обмена ионами).

Это уравнение было проверено на многих системах: уголь + + растворы солей, кислот, щелочей, и получило хорошее подтверждение. При постоянстве P_{O_2} оно может быть рассматриваемо как уравнение обмена ионов электролита с ионогенными группами (радикалами) на поверхности угля (твердого тела).

Поскольку уголь легко окисляется, в дальнейшем были изучены более сложные поверхностные реакции, а именно процессы окисления угля с помощью легко восстанавливающихся

катионов металла (серебра) (2). Процессы эти необратимы, но, однако, полностью не завершаются. Поверхность угля, его поры, затягиваются пленкой выделяющегося металла, после чего такой уголь начинает действовать, как металлический адсорбент, при этом обладающий большой удельной поверхностью (не менее $60 \text{ м}^2/\text{г}$), что позволяет изучать адсорбционные свойства металла, не прибегая к каким-либо косвенным методам. Основные работы в этом направлении проводились М. Н. Нургалиевой (3), изучившей сорбцию ряда электролитов, в том числе некоторых кислот, протекающую достаточно сложно, и солей самого серебра, которая оказалась полностью обратимой и подчиняющейся закону мономолекулярной адсорбции (исключение составляет нитрат серебра, благодаря окисляющей способности его аниона).

Кроме угля, в качестве адсорбентов были изучены некоторые окислы и гидраты окислов металлов: алюминия, железа, меди. Из основных результатов этого цикла работ можно отметить следующие:

1°— Как показал А. Р. Вейс (4), адсорбционная активность гидратов окислов зависит от их кристаллической структуры. Например, в ряду гидратов окислов алюминия сорбционная активность падает от бёмита к байериту и далее к гидрартилиту. Последний является наиболее устойчивой из кристаллических модификаций гидроокиси алюминия и образуется в результате старения двух первых.

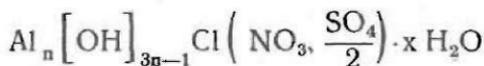
2°— Сорбционные свойства гидратов окислов зависят также от характера структурных элементов их кристаллической решетки. Так, например, из известных двух форм моногидрата трехоксида железа — $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — α и γ , первая, для которой принимается строение HFeO_2 , более способна к обмену с катионами, а вторая, имеющая строение $\text{FeO}(\text{OH})$, более способна к обмену с анионами электролита (5).

3°— Присоединение к окислу или гидрату окисла молекул солей того-же металла приводит к образованию основных солей. Этому хемосорбционному процессу, однако, часто предшествует стадия адсорбции только ионов поверхностью кристалла, длительность которой зависит от природы аниона соли (6).

4°— Сорбция электролитов часто сопровождается гидратацией поверхности кристалла, а в ряде случаев его набуханием, с образованием солей, как это особенно характерно для некоторых из гидратов окислов алюминия.

Поскольку сорбция электролитов гидроокислами часто приводит к образованию основных солей металлов, и последние, кроме того, часто являются и продуктами окисления

самого металла в растворах электролитов (7), изучались также состав, строение и некоторые свойства основных солей. Наиболее интересным объектом исследования являются основные соли алюминия, благодаря их способности к полимеризации, что является причиной «старения» их водных растворов. Путем потенциометрического титрования этих растворов щелочью или кислотой, А. Я. Вайваде (8) были выяснены границы устойчивости этих полимеров с общей формулой



При испарении их водных растворов, как показал А. Я. Гроскауфманис (9), многие из них образуют стекла, способные поглощать влагу и снова набухать в воде. Интересны также их оптические свойства. При облучении ультрафиолетовым светом они начинают люминесцировать, при чем эта люминесценция, по видимому, должна быть приписана не каким-либо примесям, а жесткости структуры этих полимеризованных солей и наличию в молекулах их гомеополярных связей между атомами алюминия и кислорода.

Способность к полимеризации солей алюминия сказывается и на полярографическом поведении алюминия. Прочность связи с кислородом мешает восстановлению его на катоде, происходит лишь разрушение гидратной оболочки иона и выделение водорода, как это обнаружил в своей работе Я. П. Страдынь (10).

Изучение различных свойств основных солей, помимо общехимического его значения, важно как для понимания многих сорбционных процессов на окислах и гидроокислах, так и для выяснения особенностей процессов окисления или коррозии металлов.

Коррозия металлов принадлежит ко второй группе явлений, привлечших внимание физико-химиков Советской Латвии, как на химическом факультете Университета, так и в Институте химии Академии наук Латв. ССР.

При изучении окисления металлов в водных растворах исследователю приходится считаться с двумя важными обстоятельствами: во-первых, с тем, что поверхность металла в реальных условиях неэквивалентна, и, во-вторых, с тем, что в громадном большинстве случаев довольно быстро выделяются нерастворимые продукты окисления, в первой стадии своего образования имеющие коллоидный характер.

На первое обстоятельство уже давно обращается большое внимание, что привело к созданию и почти общему признанию теории локальных гальванозащитных элементов механизма коррозии

металлов в растворах электролитов. В развитие этой теории интересные работы на химическом факультете ЛГУ были проведены Н. А. Бражнем (11), выполнившим большое исследование по коррозии алюминия в водных растворах щелочей (Ba, Sr, Na, K, NH₄) и выяснившим влияние природы катиона щелочи на скорость коррозии как чистейшего алюминия (99,998%), так и при сплавах к нему в различном количестве целого ряда других металлов (Pt, Fe, Cu, Zn, Cd, Sb, In, Pb, Bi, Co, Mg и Si в концентрации от 0,01 до 5%-ов).

Можно, повидимому, утверждать, что неэквивалентность поверхности возникает не только благодаря примесям к металлу или покрытию части его поверхности пленкой окисла, а также другим несовершенствам поверхности или пространственной решетки, но и при контакте совершенно чистого металла со средой с достаточно высокой диэлектрической постоянной, т. е. содержащей полярные или легко поляризуемые молекулы. Потенциальное поле решетки металла, в котором движутся электроны, как известно, носит периодический характер, следствием чего и является определенная локализация электронов на границе обрыва решетки. Металл, как и неметаллы, при взаимодействии с полярными молекулами, напр., воды, усиленная поляризация в поверхностном слое. Так что в первой стадии взаимодействия с полярной средой один из его ионов остается положительным, а другой оказывается с избыточным числом электронов: на границе раздела металла, например, с водой, должны возникать гидроксиды (или оксиды) и гидриды (поверхностные или объемные), овойства которых и предопределяют в значительной мере последующие стадии процесса с образованием тех или иных конечных продуктов реакции, например, гидроокиси металла в виде новой фазы и газообразного молекулярного водорода.

В такому представлению о механизме взаимодействия металлов с полярными средами приводит изучение кинетических особенностей реакций окисления некоторых металлов (Al, Zn) водой в отсутствие кислорода при различной температуре, если металл взят в виде тонкой дисперсии (суспензии или золя). При экспериментировании с массивными кусками исследование этих реакций, как известно, крайне затруднено. А. П. Шмиту и А. П. Тетере удалось 1° — приготовить многие гидрозоль металлов, в том числе алюминия и цинка (12), приготовление которых другим исследователям ранее не удавалось, и 2° — изучить процессы окисления этих золь металлов как кислородом (13), так и водой в отсутствие кислорода (14).

Основываясь на вышеуказанном представлении о механизме взаимодействия металлов с водой, можно было вывести кинетические уравнения, которым подчиняется скорость этого взаимодействия, и найти зависимость между долей окислившейся металлической фазы и временем t (15). Эта доля равна

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n}, \quad (3)$$

где k — константа скорости, а n — постоянная, при низких температурах равная 1 или 2, а при высоких — 0,5, когда более медленной стадией процесса является диффузия. Это уравнение подтвердилось при изучении взаимодействия солей Al и Zn как с водой, так и с кислотами (16), что может служить критерием в пользу 1° — легкой поляризуемости поверхностного слоя атомов металла на границе с полярными фазами и 2° — гидридного механизма реакции взаимодействия металлов с водой.

Второе обстоятельство, которое требует внимания при изучении процессов окисления металлов и, в особенности, торможения этих процессов, стало систематически изучаться лишь в сравнительно недавнее время, несмотря на то, что без изучения условий выделения нерастворимых продуктов окисления и роли их в процессе коррозии металлов нельзя правильно оценить и те причины, по которым может меняться скорость этого процесса, а также и электрохимическое поведение металла при чисто электрохимических процессах (работа гальванических элементов). Лишь в очень немногих работах подчеркивалось, что к изучению этих процессов должна быть привлечена коллоидная химия, — те области этой науки, в которых рассматриваются вопросы, связанные с выделением новых фаз, степенью их дисперсности, их старением и т. д.

Выделение продуктов окисления в коллоидном состоянии, т. е. в виде высокодисперсных гидрозолей, в объемах раствора, близких к неэквипотенциальной поверхности металла, должно повлечь за собой явления, от которых не может не зависеть торможение процесса окисления. В этих объемах должны возникать электрокинетические явления. Как известно, частицы гидрозолей в громадном большинстве случаев несут электрический заряд (в результате взаимодействия с электролитом и адсорбции ионов того или иного знака), благодаря чему они неизбежно должны принять участие в переносе электричества (электрофорезе) от одних участков поверхности металла к другим, находящимся при других значениях потенциала, и, в зависимости от знака своего заряда, блокировать те или другие из этих участков, тем самым вызывая торможение всего процесса окисления. Скорость этой блокировки должна быть,

очевидно, связана с скоростью электрофореза частиц (u). Эта скорость, согласно элементарной теории электрокинетических явлений, определяется градиентом потенциала поля, в котором движутся частицы, т. е. разностью потенциалов электродов ($\varphi_1 - \varphi_2$), деленному на расстояние между ними (l) и тем скачком потенциала (ξ), который возникает на границе раздела движущихся частиц и окружающей среды:

$$u = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{l} \cdot \frac{D \cdot \xi}{K\pi\eta} \quad (4)$$

где D — диэлектрическая постоянная среды, K — коэффициент, зависящий от формы частиц, η — вязкость среды.

При отнесении u к градиенту потенциала, равному единице, получаем электрофоретическую подвижность частиц, которая для большинства зелей имеет тот же порядок, что и подвижность обычных ионов (за исключением H^+ и OH^- ионов), т. е. около $1 \cdot 10^{-4}$ см/сек. при градиенте потенциала 1 вольт на 1 см. Можно думать, что уравнение (4) применимо и к описанному движению частиц в электрическом поле у поверхности металла.

Электрокинетическая роль заряженных частиц осадков в процессе коррозии металлов требует пристального внимания, прежде всего, к составу этих осадков, их отношению к электролитам, от чего зависит их заряд, сохранению ими степени дисперсности, к процессам их старения вообще. Иначе не может быть полностью выяснен механизм коррозии металлов и условия ее торможения.

Имея в виду ту роль, которую в процессе окисления металлов играют продукты коррозии, физико-химиками нашей республики были проведены многие серии различных исследований, касавшихся:

1° — химического и фазового состава продуктов окисления железа, алюминия, свинца с применением рентгенографического, термографического, микрофотографического, магнито-химического и других методов исследования. Основная заслуга здесь принадлежит З. Ф. Ошис (17).

2° — электрического заряда частиц, осадков, с применением метода избирательной адсорбции красителей, разработанного Э. П. Замуэлисом (18).

3° — изменений pH среды и роли этих изменений в процессе окисления. Важнейшие закономерности в этой области были выяснены А. Я. Вайваде (19).

4° — омического сопротивления пограничного слоя металл (Al) — раствор и связи его со скоростью окисления и электродным потенциалом металла (20).

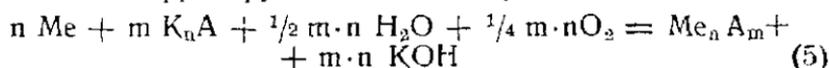
5° — связи между изменениями скорости коррозии и изменениями значений электродных потенциалов (Fe, Cu), в зависимости как от времени, так и от концентрации различных ионов, а также pH среды.

6° — собственно кинетики процесса с момента погружения в раствор до установления стационарного режима, а также и в более отдаленных стадиях окисления (спустя 100 и более дней) (21).

Из основных результатов этих исследований можно отметить следующие:

1. Влияние состава электролита на скорость окисления металлов определяется в основном составом и свойствами продуктов окисления, которые в данном электролите могут образоваться.

Если объединить анодный и катодный процессы, то взаимодействие металла в атмосфере кислорода с раствором, например, соли, содержащей n -валентный анион (А) и одновалентный катион (К), можно выразить следующим уравнением, при валентности корродирующего металла равной m :



где $\text{Me}_n \text{ A}_m$ — первичный анодный, а KOH — первичный катодный продукты

Дальнейший процесс коррозии зависит от растворимости образующейся нейтральной соли металла и характера продуктов взаимодействия этой соли со щелочью, катодным продуктом, т. е. основных солей или гидроокиси металла, которые могут выделяться в виде вторичных и более высокого порядка отложений.

Обычно наблюдаемое падение скорости коррозии с увеличением валентности аниона при неизменном катионе, иногда вплоть до полной пассивации поверхности металла, объясняется тем, что в состав нерастворимых продуктов окисления входит все большее количество аниона. Это способствует при достаточной концентрации электролита возникновению отрицательного заряда на поверхности частиц этих продуктов, а, следовательно, и электрофоретической блокировке анодных участков поверхности металла. Знак заряда частиц можно определить по избирательной адсорбции красителей (18).

Влияние валентности катиона явствует из приведенного уравнения (5). При нерастворимости образующегося свободного основания (катодного продукта) и достаточной концентрации раствора исходной соли (напр., Ca, Mg, Zn) частицы этого основания заряжаются положительно и торможение процесса

достигается за счет электрофоретической блокировки катодных участков поверхности металла, независимо от свойств и характера анодных продуктов.

2. Состав продуктов окисления и их свойства меняются также и с концентрацией электролита, что является одной из причин изменения скорости окисления металлов с концентрацией раствора. При малых концентрациях основным нерастворимым продуктом окисления являются гидраты окислов металлов, как и в чистой воде. С увеличением концентрации образуются или основные или нейтральные соли металлов в зависимости от свойств металла и состава электролита.

Гидрат окиси металла с частицами, несущими положительный заряд, составляет в широком интервале концентраций основную массу осадков в растворах солей с комплексообразующими одновалентными анионами. Если гидрат мало растворим в щелочах, то с увеличением концентрации соли наблюдается торможение, вызываемое увеличением положительного заряда его частиц, переносимых к катодным участкам поверхности (Fe в растворах хлоридов, сульфатов). Эти участки покрываются все более пристающей ржавчиной, и скорость всего процесса замедляется.

3. Связь между составом, электрокинетическими свойствами осадков и характером торможения процесса коррозии сказывается и на электрохимическом поведении подвртающихся коррозии металлов, как это показано в работах Б. А. Пурина на железе (22) и В. М. Кадек (23) на меди. Определенному механизму торможения или ускорения коррозии отвечает определенное сочетание кривых потенциал-время, скорость коррозии-время. Эти сопряженные кривые могут быть объединены в четыре основных типа, отвечающие торможению или ускорению катодного и соответственно анодного процессов.

4. Состав и свойства осадков обуславливают и своеобразный ход кривой зависимости скорости окисления металла от pH среды. Наблюдаемая независимость скорости коррозии железа от начального значения pH растворов в широком интервале его значений (4—9) объясняется тем, что pH не сохраняется постоянным, но стабилизируется на одном и том же значении, равном 6,8—6,9, и отвечающем району устойчивости основного продукта окисления железа: γ -модификации метаформы гидроокиси железа, γFeOOH (лепидокрокит). В действительности коррозия идет с одинаковой скоростью не при разных значениях pH (как утверждалось более ранними исследователями), но при одном и том же стационарном его значении, соответствующем буферной смеси, заключающей металл +

+ раствор соли + продукты окисления и находящийся над раствором газ.

5. Большое значение для всего процесса окисления металла образующихся нерастворимых пленок и осадков заставило обратить внимание и на их электрические свойства. Ю. Р. Балодисом был разработан новый метод измерения омического сопротивления пленок, образующихся на алюминии, который, возможно, может быть распространен и на другие металлы. Этот метод заключается в измерении и сопоставлении внутренних сопротивлений гальванических элементов, составленных в комбинации с каломелевым электродом из испытуемого металла и металла с ничтожно малым пограничным сопротивлением. В качестве последнего был применен амальгамированный алюминий (с пограничным омическим сопротивлением близким к нулю). С помощью этого метода удалось показать, что скорость коррозии обратно пропорциональна омическому сопротивлению пограничного слоя, чем не только еще раз подтверждается электрохимический механизм окисления металлов в растворах электролитов, но и подкрепляется то положение, что изменения скорости коррозии зависят не только от изменений значений потенциалов, но и от характера прохождения носителей тока сквозь границу раздела металл-раствор.

6. Интересно далее отметить, что рост пленок, тормозящих процесс коррозии в растворах, подчиняется во многих случаях тому же основному закону, что и рост защитных пленок в атмосфере газов (на воздухе), а именно

$$x^2 = kt. \quad (6)$$

Этот параболический закон оказывается справедливым, как это показано А. К. Ложенбах (24), для самой начальной стадии процесса коррозии, например, железа, когда происходит формирование осадков, в дальнейшем, при установлении стационарного режима, сохраняющих свою толщину.

Имея в виду ту роль, которую играют при коррозии электрокинетические свойства выделяющихся нерастворимых продуктов окисления, было предположено, что эти свойства должны иметь определенное значение и при защите металлов от коррозии при помощи искусственно наносимых на поверхность металла различных неметаллических покрытий. И, действительно, Н. П. Мялковым (25), изучавшим электрокинетические и защитные свойства покрытий, заключающих пленкообразователь и пигменты (лакокрасочные покрытия), было показано, что лакокрасочные покрытия можно разделить на три основных группы:

1° — покрытия, плохо защищающие как катод, так и анод (при проверке их электрохимического поведения),

2° — покрытия, хорошо защищающие оба электрода, и

3° — покрытия, поведение которых различно на электродах разного знака. Защитные свойства покрытий этой третьей группы тесно связаны с их электрокинетическими характеристиками (электрофоретическая подвижность, потенциал течения вдоль слоя краски). Краски с более отрицательным зарядом более эффективны при защите анода и менее эффективны при защите катода, и наоборот.

На этом я закончу свое сообщение. Добавлю, что помимо указанных областей физико-химии республики работали и в других смежных областях. Систематически проводятся работы по полярографическому анализу. Здесь следует отметить разработку полярографического метода определения фурацилина (26), теперь общепринятого, и других органических нитросоединений. Проведены работы по определению растворимости кислорода в электролитах в зависимости от природы катиона (27), что имеет значение для исследования коррозии, некоторые работы по физико-химическому анализу (28).

Надо предполагать, что исследования, результаты которых были здесь доложены, будут продолжаться и далее, распространяясь на другие объекты исследования и другие условия протекания реакций с целью дальнейшего углубления в механизм столь важных процессов, какими являются процессы взаимодействия твердых тел с окружающей средой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. К. Лепинь, Журн. Физ. химии 24, 224 (1950), см. также Учен. записки ЛГУ хим. фак. 1, 26 (1949) на латышск. яз.
2. Л. К. Лепинь, М. Н. Нургалиева, Г. В. Страхова, Журн. физ. химии 30, 286 (1956).
3. М. Н. Нургалиева и Л. К. Лепинь, Учен. Записки ЛГУ, Хим. фак. 3: 69 (1956); 5, 251, 259 (1957)
4. А. Р. Вейс, Сорбционные свойства кристаллических модификаций гидрата окиси алюминия в водных растворах электролитов. Автореф. диссерт. Лат. Гос. Ун., Рига, 1956.
5. Л. К. Лепинь, А. Я. Вайваде и З. Ф. Ошис, Журн. физ. химии 29, 350 (1955).
6. Э. С. Хомка, Сорбция электролитов окисью и гидроокисью меди. Автореф. диссерт. Латв. Гос. Унив., Рига, 1956.
7. Л. Лепинь, З. Ошис, А. Стинрайс, А. Вайваде. Latv. PSR Zin Akad. Vēstis, 49, 1239 (1951).
8. Л. Лепинь, А. Вайваде, Журн. физ. хим. 27, 217 (1953): Latv. PSR Zin. Akad. Vēstis, 67 75 (1953).
9. А. Гроскауфманис, Л. Лепинь, Учен. Записки ЛГУ хим. фак. 5, 275 (1957).
А. Гроскауфманис, У. Алкснис, А. Вейс, Уч. Записки ЛГУ хим. фак. 4, 17 (1957).

- A. Groskaufmanis, u. Alksnis*. Уч. Записки ЛГУ Хим. фак. 3, 81 (1956).
10. *Я. П. Страдинь и Л. К. Лепинь*, Журн. физ. хим. 32, 196 (1958).
 11. *N. Braķšs*, Latv. PSR Zin. Akad. Vēstis, 7, 119 (1948).
 12. *А. Тетере, А. Шмит, Л. К. Лепинь*, Коллоидный журн. 17, 468 (1955). Latv. PSR Zin. Akad. Vēstis, 80, 120 (1954).
 13. *А. Шмит*, Труды Инст. химии Ак. наук Латв. ССР 1, 34 (1950). *А. П. Шмит*, Окисление коллоидных металлов. Авторефер. диссерт. Латв. Гос. Унив. Рига, 1957.
 14. *Л. Лепинь, А. Тетере, А. Шмит*, ДАН, 88, 871 (1953); *Л. Лепинь и А. Тетере*, ДАН 90, 413 (1953).
 15. *Л. К. Лепинь*, ДАН, 99, 117 (1954).
 16. *Л. К. Лепинь и А. П. Тетере*, ДАН, 101, 1079 (1955); 111, 601 (1956); *А. П. Тетере*, Окисление солей алюминия и цинка водой. Автореф. диссерт., Лат. Гос. Унив. Рига, 1955.
 17. *Л. Лепинь и З. Ошис*, Latv. PSR Zin. Ak. Vēstis, 35, 35 (1950); 61, 107 (1952); 76, 119 (1953); 99, 125 (1954); 96, 119 (1955); 108, 115 (1956); *З. Ф. Ошис*, Химический и фазовый состав продуктов коррозии алюминия и железа в растворах солей. Автореф. диссерт. ЛГУ, Рига, 1954.
 18. *Л. Лепинь и Э. Замузис*, Latv. PSR Zin. Akad. Vēstis, 48, 1095 (1951).
 19. *Л. Лепинь и А. Вайваде*, Latv. PSR Zin. Akad. Vēstis, 43, 275 (1951); 49, 1239 (1951); 85, 119 (1954); 87, 129 (1954); 90, 131 (1955); 104, 115 (1956); Журн. физ. химии, 28, 437 (1956); *А. Я. Вайваде*, Изменения pH и его значение при коррозии металлов. Автореф. диссерт. ЛГУ, Рига, 1954.
 20. *Ю. Р. Балодис*, Ученые Записки ЛГУ, хим. фак. 3, 89 (1956); 4, 25 (1957); *Ю. Р. Балодис, З. Ф. Клявиньш и Л. К. Лепинь*, Уч. Записки ЛГУ, хим. фак. 5, 267 (1957); *Ю. Р. Балодис*, Сопротивление пограничного слоя, электродный потенциал и коррозия алюминия в растворах сульфатов и хлоридов алюминия и калия. Автореф. диссерт. Латв. Гос. Унив. Рига, 1956.
 21. *Л. Лепинь и А. Вайваде*, Latv. PSR Zin. Akad. Vēstis, 87, 129 (1954); 90, 131 (1955), 104, 115 (1956), *Л. К. Лепинь и А. К. Локенбах*, 95, 111 (1955).
 22. *Б. А. Пурин и Л. К. Лепинь*, Latv. PSR Zin. Akad. Vēstis, 106, 83 (1956); 108, 107 (1956); *Б. А. Пурин*, Электродный потенциал и скорость коррозии железа в водных растворах электролитов. Автореф. диссерт. ЛГУ, Рига, 1955.
 23. *В. М. Кадек и Л. К. Лепинь*, Latv. PSR Zin. Akad. Vēstis, 118, 107 (1957); 121, 129 (1957); 122, 125 (1957).
 24. *Л. Лепинь и А. Локенбах*, Latv. PSR Zin. Akad. Vēstis, 109, 131 (1956).
 25. *Л. Лепинь и Н. Мягков*, Latv. PSR Zin. Akad. Vēstis, 109, 143 (1956).
 26. *Ю. Р. Балодис, И. Ф. Айзпуриете и Л. К. Лепинь*, «Полярграфическое определение фурацилина». Сб. «Фурацилин и опыт его применения». Изд. АН Латв. ССР, Рига, 1953, стр. 97.
 27. *Л. К. Лепинь и Б. П. Мацевский*, Ученые Записки ЛГУ, хим. фак. 3, 55 (1956).
 28. *Л. К. Лепинь и Б. П. Мацевский*, Ученые Записки ЛГУ, хим. фак. 3, 65 (1956).

А. И. Калниньш

РАЗВИТИЕ ХИМИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ В СОВЕТСКОЙ ЛАТВИИ*

Проблемы промышленности химического использования древесины и вопросы химии древесины в дореволюционном периоде в Латвии почти не изучались. В годы существования буржуазной Латвии этими вопросами занимались также только два преподавателя Лесохозяйственного отделения Латвийского Университета (с 1939 г. Лесохозяйственного факультета Елгавской сельскохозяйственной академии), которые научно-исследовательскую работу вели параллельно с преподавательской работой. При этом были достигнуты известные положительные результаты при изучении технологии поджарки сосны с химическим стимулированием, открыты некоторые возможности рационализации консервирования древесины и процессов смолокурения. Было начато изучение химического состава и технических свойств древесного сырья в зависимости от условий произрастания, возраста деревьев и др. факторов.

В широком масштабе изучение проблемы использования древесины химическими методами началось только в Советской Латвии: уже в 1940 г. при Лесохозяйственном факультете Елгавской сельскохозяйственной академии, а в 1945 г. также при Химическом факультете Латвийского Государственного Университета, Лесохозяйственном, а позднее также при Лесотехническом факультете Латвийской сельскохозяйственной академии. С 1946 г. изучением химии древесины и вопросами химического использования древесины занимается Институт лесохозяйственных проблем (ИЛП) Академии Наук Латвийской ССР, где эти проблемы сейчас изучают свыше 40 научных работников.

Еще в 1946 г. Институт лесохозяйственных проблем правильно наметил тематику своей исследовательской работы, уделяя особое внимание проблеме рационального использования древесных отходов лесоразработок и лесной промышлен-

* Доклад на юбилейном заседании химиков республики, посвященном 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции.

ности. Количество древесных отходов во всем Советском Союзе превышает 200 млн. м³ и если их рационально использовать, они могут значительно облегчить обеспечение народного хозяйства древесиной. Аналогична картина в Латвийской ССР.

Леса Латвийской ССР во время двух мировых войн, а также при буржуазном правительстве Латвии подвергались систематическому перерубу и площадь молодняков в настоящее время в них достигает 50%, а площадь спелых насаждений не превышает 10%, да и те в основном растут на болотах как малоценные насаждения IV и V бонитета. В соседних республиках положение не лучше. Это и заставляет серьезно задуматься над вопросами экономии древесины и использования древесных отходов. Возможности же в этом отношении большие, т. к. только на лесосеках в Латвийской ССР ежегодно остается совсем неиспользованными около 300 тыс. пл. куб. м вершин и сучьев, около 100 тыс. тонн хвойной лапки и до 200 тыс. пл. куб. м смолистой древесины, пней и толстых корней сосны, не считая пней др. древесных пород, коры, щепы, мелкомерных материалов, рубок ухода за лесом и др. Изучением этих вопросов в республике занимается Институт лесохозяйственных проблем АН Латвийской ССР и, в сотрудничестве с ним, также Лесотехнический факультет Латвийской сельскохозяйственной академии, и по некоторым вопросам, также Химический факультет Латв. Госуд. Университета. Достигнуты уже значительные результаты и инженерно-техническая общественность республики все более убеждается в том, что все древесные остатки на лесосеках и древесные отходы деревообрабатывающей и деревоперерабатывающей промышленности можно полностью утилизировать с большой пользой для народного хозяйства.

Более толстые ветви и вершины можно особенно рационально использовать для замены балансовой древесины целлюлозно-бумажной и картонной промышленности, как это уже делается в Скандинавских странах и в Канаде. В этих странах целлюлозно-бумажная промышленность половину сырья получает в виде древесных отходов и только вторую половину в виде балансовой древесины. Не только по наблюдениям Э. Хеглунда и Л. Штокмана, но и по прежнему опыту Сложского целлюлозно-бумажного комбината Латвийской ССР и ряд др. заводов, даже отходы, получаемые при распиловке сосновых краёв, можно использовать как заменители части сырья для получения сульфитной целлюлозы без всяких смоляных затруднений. У нас же теперь предпочитают, в случаях недостатка балансовой древесины, использовать как сырье еловые бревна, а древесные отходы в составе сырья не превышают

примерно 5%. Интересно отметить, что все вновь строящиеся за рубежом заводы сульфатной целлюлозы и получения картона рассчитывают в виде сырья получать только древесные отходы и мелкомерные материалы рубок ухода. В виде сырья для этих производств можно использовать также пни и более толстые корни всех древесных пород. Смолистые сосновые пни, конечно, следует расходовать только для экстракции канфоли и для смолокурения.

Более крупного размера древесный материал, из которого можно заготовить чурку для пиролиза, конечно, вполне пригоден для углежжения и сухой перегонки, процессы которой значительно рационализированы, учитывая глубокие теоретические исследования термического воздействия на составные части древесины, которые при АН Латв. ССР проводит В. Н. Сергеева.

Изучение этих вопросов в последние годы опять приобретает все большее производственное значение, как это видно, напр., из того, что древесный уголь с каждым годом находит все больший спрос не только в цветной металлургии, но, особенно, в химической промышленности, для получения сероуглерода, активного угля и многих др. производств. Поэтому стоимость его в США с 1930 г. по 1956 г. возросла с 6 долларов до 65 долларов за тонну, хотя себестоимость угля, при его выжигании из древесных отходов и в более совершенных для работы установках все время снижается.

Тонкие ветви, щепу, стружку и даже опилки можно использовать для получения древесностружечных плит.

Кору деревьев — некоторых древесных пород для получения теплоизоляционных плит, даже для замены импортной натуральной пробки, других — для получения дубильных веществ, пластических масс или, хотя бы для удобрения полей, как материал, значительно улучшающий структуру почвы.

Хвою — для получения муки, содержащей много витаминов и микроэлементов, которая является ценной добавкой к кормам. Из хвои, также как из листьев некоторых деревьев, можно получать разные витаминные препараты, эфирные масла и др. материалы.

Из древесных опилок и почти любых др. древесных отходов методом осахаривания (гидролиза) можно получать не только дешёвые кормовые концентраты, но и чистую глюкозу для пищевой промышленности, кормовой сахар, кормовые дрожжи, глицерин, пищевые и др. органические кислоты, а из любой лиственной древесины и сучьев — в значительном количестве также фурфурол, который является особенно ценным сырьем для получения пластмасс, нейлона,

самых лучших лаков, гербисидов, разных медикаментов и многих др. крайне необходимых продуктов. Применяя гидротропную варку можно из лиственной древесины, даже на небольших предприятиях, получать также высококачественную целлюлозу.

Почти все древесные отходы можно народнохозяйственно выгодно использовать также энерго-технологически, получая из них горючий газ для силовых установок и древесную лавогенераторную смолу, которая может служить и хорошим исходным продуктом для неорганического пополнения наших запасов фенола, для получения пластмасс, искусственных дубителей, гербисидов и др. ценнейших продуктов. Из древесной смолы, методом хлорирования, можно получать также хорошие антисептики, а пек древесной смолы может служить превосходным материалом для гидрофобизации минеральных строительных материалов.

Все перечисленные возможности народнохозяйственно выгодны, почти все уже изучены и многие внедряются в производство в Латвийской ССР; научно-технические работники и работники производства республики получили в течение последних 10 лет свыше десяти весьма перспективных авторских свидетельств на открытые ими новые методы использования лесосечных остатков и древесных отходов лесной промышленности.

Наибольших успехов специалисты химии древесины в Латвийской ССР достигли, работая в содружестве с гидролизниками, лесохимиками и др. специалистами Москвы, Ленинграда и др. городов Советского Союза, при изучении вопросов гидролиза древесины, пиролиза древесины, антисептирования древесины, целлюлозно-бумажного производства, подсочки сосны, использования хвои и коры местных древесных пород и ряда других.

Под руководством чл.-корр. АН Латвийской ССР П. Н. Одишова при Институте лесохозяйственных проблем АН Латв. ССР, на основе глубоких теоретических исследований, разработан совсем новый способ гидролиза древесины и сельскохозяйственных отходов при помощи концентрированной серной кислоты.

Если при существующих способах гидролиза разбавленной серной кислотой из 1 т абс. сухой древесины получается не более 450—500 кг сахаров, то при новом - «Рижском способе гидролиза» — выход сахаров достигает 640—680 кг, которые при переработке могут дать:

а) до 300 кг чистой кристаллической глюкозы для пищевой промышленности, около 140 литров этилового спирта и 50 кг сухих кормовых дрожжей, содержащих до 50% переваримых

белков, много витаминов группы В и важнейшие незаменимые аминокислоты или

б) 100 кг глицерина 1 сорта, 160 литров этилового спирта и 50 кг сухих кормовых дрожжей.

При некоторых вариантах технологического процесса, используемую при гидролизе в качестве катализатора, серную кислоту можно утилизировать вторично для получения кормового и удобрительного преципитата (всего около 1800 кг на тонну переработанной сухой древесины). В этом случае как добавочный продукт получится еще и лигнофосфогипс для удобрения клеверных полей или для получения эстрих-гипса.

По ориентировочным подсчетам «Гипрогидролиза», Ч. А. Соболевского и др., на заводе средней величины кристаллическую глюкозу можно получить по себестоимости около 2200, — руб/т, что вдвое дешевле стоимости глюкозы, теперь получаемой из кукурузного зерна. Себестоимость этилового спирта будет 11, — руб/декалитр, что дешевле стоимости спирта из картофеля.

Главные преимущества нового метода гидролиза: основная аппаратура может быть железная, процесс производства непрерывный при малом расходе топлива, т. е. работать можно при низких температурах. Сахарные растворы получают концентрированные — 16%, вместо 3—4% при теперешних способах работ. Применяя тонкий помол древесины на вибромельницах, шаровых мельницах или используя др. способы тонкого измельчения древесины, также как и применяя серную кислоту в виде эмульсии в керосине или т. п. жидкостях, процесс можно проводить при самом минимальном расходе катализаторов — конц. серной кислоты — при минимальном модуле — не более 25% от количества получаемого сахара. Метод, как это показали опыты канд. техн. наук В. К. Кальвининой на полузаводской установке, вполне применим также для гидролиза сельскохозяйственных отходов и его следует возможно скорее реализовать на практике, построив соответствующий опытно-производственный цех при Слокском целлюлозно-бумажном комбинате. Центральный Комитет КР Латвии и Совет Министров Латв. ССР поддержали предложение ИЛП о внедрении нового метода уже в 1952 г. Просьбу поддержали двумя своими решениями также Гостехника СССР и ряд совещаний специалистов-гидролизников и имеются все основания предполагать, что опытно-производственный гидролизно-преципитатный цех при Слокском ЦБК будет построен в ближайшем будущем.

Имеется также возможность сравнительно простыми способами получать из лесосечных или др. древесных отходов кормовую мелассу, которая содержит около 50% переваримых

углеводов (картофель только 18—19%), хорошо сохраняется и удобно транспортируется в цистернах. Завод перерабатывающий 13 тыс. куб. м древесных отходов может давать до 4 тыс. тонн мелассы, стоимость, которой по подсчетам «Гипрогидролиза», около 4,5 млн. руб.

Хорошие результаты достигнуты также лесохимиками Латвийской ССР в области пиролиза древесины. На основании глубоких теоретических исследований процессов термического разложения составных частей древесины, которые проводятся под руководством канд. хим. наук В. Н. Сергеевой, намечаются совсем новые, весьма перспективные способы использования древесных отходов для получения заменителей глицерина и др. продуктов. Под руководством А. И. Калнина разработана улучшенная технология смолокурения, для реализации которой Гипролесхим в 1956 г. разработал проект усовершенствованного скипидарного завода (№ черт. 69951—69953). На новый метод работы, по исследованиям П. Стрейпы и др. можно сравнительно легко перевести также уже работающие смоло-скипидарные заводы: рециркуляция парогазовой смеси в ретортах увеличивает производительность установки, примерно, на треть и, вследствие ликвидации перегрева стенок реторты, выход смолы увеличивается на 30%. Выявлены также (канд. техн. н. О. Озолс, Я. Сурна и др.) возможности рационализации заводов сухой перегонки дерева с применением т. наз. комбинированного способа обогрева реторт, при котором возможно сочетание преимуществ установок сухой перегонки дерева, работающих на внутреннем обогреве, с положительными сторонами наружного обогрева реторт (малый размер холодильников, простота обслуживания).

Изучая состав древесных смол получаемых как при газификации древесины, так и при ее пиролизе в установках нового типа, разработанных Институтом лесохозяйственных проблем, найдены новые возможности ее рационального использования: С. К. Бисенице и В. Н. Сергеева показали, что сосновая смола, получаемая при термическом разложении древесины в смолокуренных ретортах с рециркуляцией парогазовой смеси, может служить сырьем для получения весьма ценного продукта — ретена. Установлено, что при депидрировании нейтральной части смолы в присутствии селена выход сырого ретена составляет около 35%. Кислая же часть смолы, согласно наблюдениям Н. А. Эрмуш и др. может быть, как таковая или в хлорированном виде, использована для консервирования древесных материалов. Пёк сосновой или газогенераторной смолы пригоден для гидрофобизации песка. Уже при обработке песка при температуре 180—200° только

0,05—0,1% пека газогенераторной смолы, песок приобретает стабильные гидрофобные свойства и весьма пригоден как при дорожном строительстве*, так и для защиты от увлажнения древесных конструкций в домостроении или даже открыто строящихся деревянных столбов и в т. п. случаях.

Изучая вопросы консервирования древесины лесохимики Советской Латвии открыли также некоторые др. возможности рационализации этих народнохозяйственно важных приемов. К. Швалбе нашел, что нерастворимые в воде соли кадмия, селен и др. могут явиться эффективными антисептиками. В Институте лесохозяйственных проблем разработан способ двойной пропитки в горяче-холодных ваннах — сначала, напр., медным купоросом, а затем хроматом натрия, что в результате дает антисептирование, по предварительным данным не уступающее таковому при помощи креозотового каменноугольного масла. Для большинства случаев хорошие результаты дает также консервирование древесины 7—15%-ным раствором нафтената меди в керосине или в маслах.

Разработаны также способы ликвидации корродирующего железо действия весьма дешевого и хорошего антисептика — подсмольной воды.

Ведется широкая пропаганда значения консервирования древесины: правильно антисептированные древесные материалы могут служить в открытых конструкциях примерно в 3 раза дольше, а в закрытых, в среднем до 5—6 раз дольше, чем не консервированные. Из-за того, что правильное решение Центрального Комитета КП Латвии и Совнаркома ЛССР об экономном расходовании древесины, принятое еще в сентябре 1945 г. у нас не выполняется, приходится на противогнильный ремонт и слишком скорую замену использованной строевой древесины ежегодно тратить свыше 20 млн. руб. Добиваться рационализации работ по консервированию древесины поэтому чрезвычайно важно как для сбережения лесов республики, так и для нашего народного хозяйства.

В народном хозяйстве Латвийской ССР большое значение имеет также целлюлозно-бумажная промышленность, которая неоспоримо занимает первое место среди различных отраслей химической промышленности республики.

Сороковую годовщину Великой Октябрьской социалистической революции наши целлюлозники и бумажники встречают с высокими показателями производства и с определенными до-

* Об этом см. также А. Ф. Мутуль, Г. Г. Беляков, Гидрофобизация минеральных компонентов строительных материалов на черных вяжущих, Изд. АН ЛССР, 1955.

стижениями при внедрении новой техники. Если число бумажных машин в 1913 г. принять за 100%, то в 1940 г. их было 130%, в 1945 г. только 40%, а в 1957 г. их уже 170%. Значительно улучшены технологические процессы, производятся новые сорта бумаги, достигнута известная экономия сырья. На заводе Лигатне, в содружестве со специалистами Института лесохозяйственных проблем, внедрено применение активизированного силиката, что совместно с рационализацией использования и очисткой сточных вод дало трехкратное сокращение последних. Внедренный на заводах Лигатне и Югла непрерывный способ помола с фракционным использованием волокна по способу Щеглова, теперь, при участии Института лесохозяйственных проблем, реконструируется для еще более улучшенной технологии по системе Щеглова-Рейзиня. Теоретическое и практическое значение имеет применение бумажного клея-пасты, предложенное Рауском. Способ отбора концентрированного шелока для сульфитно-спиртового производства, примененный впервые Сваринским на Слокском целлюлозно-бумажном комбинате, сейчас используется на всех заводах СССР, получающих сульфитный спирт. Применяются также в др. республиках контрольные аппараты и способы анализа целлюлозно-бумажного производства, которые предложены Цирулисом, Рейзиньшем и др. Значительно возросла квалификация работников целлюлозно-бумажного производства и количество инженеров на заводах в 1957 г., по сравнению с 1945 г., возросло в 15 раз, а по сравнению с довоенным периодом в 4 раза. Значительно возрос также процент занятых на производстве техников. Используя квалифицированные кадры, как Слокский комбинат, так и некоторые др. заводы, могут еще больше увеличить и улучшить производство даже на существующем оборудовании, без особо крупных капиталовложений. Крайне необходимо также, чтобы Слокский комбинат и особенно картонные заводы все больше заменяли стандартную балансовую древесину отходами лесопиления и материалами рубок ухода за лесом, как это уже делается в Скандинавских странах и в Канаде.

В лесах Латвийской ССР, по подсчетам Института лесохозяйственных проблем, можно значительно увеличить заготовку сырья для целлюлозно-бумажной промышленности и без труда можно обеспечить отходами сосновой древесины один небольшой завод сульфатной целлюлозы, с производительностью около 10 000 тонн крафтцеллюлозы в год. Бумажные мешки и крафтцеллюлоза также для др. целей республике крайне нужны.

В Институте лесохозяйственных проблем В. С. Громовым заканчивается разработка интересного нового способа гидро-

тропной варки лиственной древесины или соломы на целлюлозу. При варке лиственной древесины с 30—40% раствором ксилолсульфоната натрия получается высококачественная целлюлоза. Выход целлюлозы из осины достигает 52—56%, при содержании — целлюлозы — до 90%. Процесс варки может быть сокращен до 1—2 часов, расход реагента ничтожный и способ может быть народнохозяйственно выгодно реализован даже на небольших заводах, которые легко обеспечить древесиной. Все это, вместе взятое, создаст хорошие виды на успешное развитие целлюлозно-бумажной промышленности республики.

Исследования научных работников Советской Латвии помогли также значительно рационализировать подсочку сосны и ели. Химическое стимулирование смолообразования и смолоистечения предложено впервые учеными Латвии более 30 лет тому назад. Теперь оно широко применяется во всем мире. В последние годы нами найдены новые стимуляторы (травматинная кислота $\text{HOOC.CH}_2.(CH_2)_7.CH:CH.COOH$, конц. раствор хлористого цинка, фосфорнокислый калий и др.), улучшена также технология подсочки. Подсочное хозяйство республики с каждым годом все более расширяется, но еще далеко не использовало всех своих возможностей.

Исключительно перспективны работы Института лесохозяйственных проблем также в области использования хвои, листьев, коры и мелких сучьев и ветвей деревьев, на уничтожение которых в настоящее время, в целях очистки лесосек, тратятся большие средства — очень большое число рабочих дней.

Хвою сосны и др. хвойных деревьев уже давно можно было использовать для получения эфирных масел. В военные годы из нее получали витаминные концентраты. Уже после войны улучшены способы очистки этих концентратов, а научные работники Ленинградской лесотехнической академии им. С. М. Кирова разработали способ получения хлорофилло-каротиновых паст, имеющих большую ценность в ветеринарии. Также у нас, в «Васариняс», при Инчукалнском леспромхозе, построен цех, получающий такую пасту. Особенно же перспективным производством является получение витаминной хвойной муки.

Под руководством Я. Т. Аболіня в Институте лесохозяйственных проблем разработан проект и в Кулдигском лесхозе уже 2 года тому назад, при содействии Министерства сельского хозяйства Латвийской ССР, был построен первый завод с пневматической аэрофонтанной сушилкой для скоростной сушки, богатых витаминами: хвои, листьев и травы. Сушка производится дымовыми газами при температуре 300—700°, но

так как процесс сушки длится только от 5 до 30 секунд, то каротин и др. витамины не разлагаются. Добавка полученной муки, в количестве около 3%, к кормам домашних животных и птиц дает значительный эффект, влияя на увеличение прироста (от 5 до 20% по сравнению с контролем), а фитонциды витаминной муки предохраняют животных, особенно цыплят и поросят, от поносов и др. заболеваний.

В Советском Союзе при лесозаготовках ежегодно получается около 10 млн. тонн хвойной ланки, из которой высушиванием хвои можно получить такое количество хвойной муки, которое полностью покрывает потребность животноводства всего СССР в каротине, витамине Е и микроэлементах.

Пневматическую сушку разработанного типа можно использовать также для сушки древесных опилок, дрожжей, мицелия пенициллина и т. п. материалов.

Целый ряд новых предложений в Латвийской ССР разработан для использования бересты, коры сосны и др. деревьев.

Согласно исследованиям канд. техн. н. В. К. Кальниной, из бересты можно народнохозяйственно выгодно получить клеи и лаки. Как показывают исследования Института лесохозяйственных проблем и работников Лиепайского пробочно-линолеумного завода, береста может быть с успехом использована также как заменитель натуральной импортной пробки в линолеумном производстве.

Из крошки коры сосны, лиственницы и некоторых тополей можно готовить, применяя подходящее связующее, теплоизоляционные плиты, как это доказано исследованиями Института лесохозяйственных проблем, Химической лаборатории республиканского отделения Всесоюзного общества химиков им. Д. И. Менделеева и работников Рижского судоремонтного завода. Кора любых деревьев может быть использована также для получения пластмасс и для улучшения структуры почвы.

В результате изучения теории и технологии получения древесностружечных плит, в Институте лесохозяйственных проблем, А. Д. Юкна, А. И. Калниньш, Я. Т. Аболиньш, Я. Э. Вайман и А. П. Озолин, при участии преподавателя Лесотехнического факультета Латвийской сельскохозяйственной академии П. Р. Закиса, разработали новый способ получения строительных и столярных плит из лессецидных остатков или любых других древесных отходов. Как связующее в этом случае используется, вместо дорогостоящих синтетических смол, непригодный на корма шрот или жмых (напр. клещевины), остающиеся в качестве отходов на заводах, получающих

растительные масла (авторское свид. № 100 199 от 26 марта 1955 г.) или даже обработанный щелочью сапрпель наших болот. Нет сомнения, что уже в ближайшем будущем в республике будут получаться сотни тысяч кубометров древоплит из древесных отходов. Уже приступлено к строительству двух цехов и намечается строительство еще двух. Древоплиты из отходов по своим техническим свойствам не уступают натуральной деловой древесине и могут значительно снизить спрос народного хозяйства на последнюю.

В Латвийской ССР широкие размеры приняло изучение ф у р ф у р о л а, который до сих пор в Советском Союзе получался главным образом как отход гидролизного производства. В связи с выявлением новых путей использования фурфурола, у нас без сомнения появятся заводы, получающие фурфурол из лесосечных остатков и лиственной дравяной древесины. В Латвийской ССР этот вопрос изучает Институт лесхозпроблем и имеется основание предполагать, что уже вскоре можно будет приступить к организации первой опытно-производственной установки.

При общей дефицитности ароматического сырья, фурфурол с успехом может, во многих случаях, служить исходным сырьем для получения таких необходимых в народном хозяйстве полу-продуктов и химикатов, которые до сего времени производятся из фенолов или других ароматических соединений.

Главные направления переработки фурфурола, теоретические и технологические основы которых подробнее всего изучены в Латвийской ССР под руководством академика АН Латв. ССР С. А. Гиллера, следующие:

1. Паро-фазное каталитическое окисление фурфурола в малеиновый ангидрид;
2. Нитрование фурфурола и синтез нитро-фурановых препаратов;
3. Каталитическое декарбонилирование фурфурола с целью получения фурана, тетрагидрофурана и др.;
4. Каталитическое гидрирование фурфурола и его производных с целью получения фурфурилового и тетрагидрофурфурилового спирта и др.

Особенно важно для республики было бы возможно скорее организовать получение из фурфурола малеинового ангидрида, который необходим для:

- а) синтеза высококачественных лаков для мебельной промышленности;
- б) синтеза пищевых кислот, как, напр., яблочной и рацемической винно-каменной;
- в) получения диэтаноламиновой или триэтаноламиновой

соли маленнигидразида (препарат «МГ-Т») и др. ценных гербицидов и дефолиантов, необходимых сельскому хозяйству и

г) получения вспомогательных веществ для текстильной промышленности.

Каталитическую реакцию мягкого деструктивного парафазного окисления фурфурола подробно изучили С. А. Гиллер и М. В. Тарвиде-Шиманская. Ими создан также работоспособный катализатор, обеспечивающий выход малеинового ангидрида из фурфурола в размере 70—80% от теоретического, вследствие чего не может быть никаких возражений против организации соответствующего производства в республике.

В Латвийской ССР имеется большое число квалифицированных химиков и химические производства, для которых вовсе не нужен или необходим только небольшой импорт сырья — естественное направление развития народного хозяйства Латвийской ССР. Прочные основы такому развитию в области широкого использования древесных отходов уже заложены работами латвийских химиков ко дню сорокалетия Великого Октября.

В последующие годы необходимо добиться:

1. Чтобы Слокский целлюлозно-бумажный комбинат и все картонные заводы, в среднем, не менее половины потребной балансовой древесины заменяли отходами лесопильных заводов и мелкомерными материалами рубок ухода. Выпарная установка для сульфитных щелоков и цех для получения кормовых дрожжей из барды должны на Слокском комбинате вступить в эксплуатацию не позднее 1958 г.;

2. Чтобы в 1958 г. было начато строительство опытно-производственного гидролизно-преципитатного цеха при Слокском целлюлозно-бумажном комбинате. Строительство должно быть закончено в первой половине 1959 г.;

3. Чтобы в 1958 г. было начато проектирование, а в 1959 г. строительство завода сульфатной целлюлозы и получения бумажных мешков в Вентспилском, Тауркалском или Смилтенском лесных массивах. Завод должен работать только на лесосечных остатках, материалах рубок ухода за лесом и др. древесных отходах;

4. В 1958—1959 гг. необходимо восстановить один канифольно-экстракционный завод, перерабатывающий в год не менее 20 тыс. куб. м осмола и три смоло-скилидарных завода, работающих по технологии, разработанной Институтом лесохозяйственных проблем и использованной в типовом проекте Гидролесхима (черт. № 69951—69953). При

одном из смолокурных заводов должен быть организован цех для получения садового карболинеума, масла для жировки кож и креолина для ветеринарии. Как антисептик следует использовать всю подсмольную воду смоло-скипидарных заводов;

5. В 1958—1960 гг. необходимо построить один завод сухой перегонки, перерабатывающий в течение года около 20 тыс. скл. куб. м дров и в основном использующий как сырье «карандаши» фанерных заводов. Завод будет ежегодно давать свыше 380 т уксусной кислоты, около 80 т метилового спирта; свыше 800 т древесной смолы, свыше 2000 т древесного угля и он должен обеспечить народное хозяйство Латвийской республики не только потребным количеством уксусной кислоты, растворителей, древесного угля, но и должен получать также фурфурол. При заводе сухой перегонки должен быть организован цех для получения не менее 100 т ежегодно карболинеума и 100 т хлорированной древесной смолы для антисептирования древесных материалов. Рижский суперфосфатный завод должен получать для нужд республики из своих отходов ежегодно 350 т фтористого натрия для антисептирования древесных материалов при домостроении в городах и на селе;

6. При заводе Лягатне в 1958—1959 гг. должен быть построен цех, получающий целлюлозу из лиственной древесины по методу варки с гидротропными растворителями, разработанному в Институте лесохозяйственных проблем;

7. В 1958 г. необходимо построить не менее трех цехов (одного — в г. Риге, второго — в Кулдиге, а третьего — в Валмиере), производящих строительные и столлярные древоплиты из древесных отходов, применяя в качестве связующего, в основном, клей из жмыхов, шрота и сапропеля;

8. В 1958 г. необходимо построить не менее четырех новых заводов (типа работающего в Кулдитском леспромхозе), вырабатывающих витаминную хвойную муку, которые в летние месяцы смогут получать витаминную муку из листьев материалов рубок ухода за лесом, клевера, люцерны или др. зеленой массы;

9. В целях ширпотреба леспромхозов, на крупнейших складах лесных материалов и на лесопильных заводах необходимо все шире применять консервирование древесных материалов и, напр., кровельную дранку, кровельные дощечки, гонт, всякие деревянные столбы, колья, парниковые рамы и т. п. материал следует потребителям отпускать, с

целью удлинения его срока службы, только в антисептированном виде;

10. В крупнейших цехах ширпотребла леспромхозов необходимо начать организацию изготовления из мелкомерных материалов клеенных конструкций;

11. Пока нет возможности все древесные отходы использовать на соответствующих промышленных предприятиях, необходимо организовать (особенно в леспромхозах вблизи городов) заготовку фашин из сучьев и ветвей для продажи на городских топливных складах и для сжигания также в промышленных топках как это уже практикует Ямцкалсневский спиртовой завод;

12. Все березовые материалы надо в соответствующей стадии их заготовки или использования окорять и бересту использовать как заменитель натуральной пробки.

Кору ели и ивы, содержащих в достаточном количестве дубильные вещества, необходимо полностью использовать для получения дубильных экстрактов.

Часть полученной сосновой коры следует использовать для получения термоизоляционных плит, а всю остальную сосновую кору и кору других древесных пород следует тщательно собирать и передавать сельскому хозяйству для использования на полях, как средство улучшающее структуру почвы.

Труды авторов Советской Латвии по вопросам химического использования древесины и ее составных частей

1. С. К. Бисенице, В. Н. Сергеева, Ретен из сосновой смолы, «Изв. Акад. Н. Латв. ССР», 1956, № 9 (98), стр. 51—54.
2. П. В. Васильев, В. А. Баженов, А. И. Калниньш, Современные проблемы использования отходов древесины и основные направления научно-исследовательской работы в этой области, «Материалы совещания по проблемам промышленного использования отходов древесины», Институт леса АН СССР, Изд. АН СССР, 1956, стр. 5—33.
3. С. А. Гиллер, М. В. Тарвид, Каталитическое парофазное окисление фурана кислородом воздуха, «Известия АН ЛССР, 1952, № 11 (64).
4. V. Ēbele, A. Kalniņš, C — vitaminu, karotīnu un E — vitaminu saturoši koncentrāti no priežu skujuļām, «LPSR Zin. Akad. vēstis», 1954, Nr. 11 (88), 41—56. lpp.
5. N. Jansons, Miecētājvielū saturā pavairošana egļu mizās ar gredzenošānu, «LPSR Zin. Akad. Vēstis», 1948, Nr. 9 (14), 79—100. lpp.
6. A. Kalniņš, Mežsaimniecības un kokrūpniecības produktu pārbaude, Rīgā, 1947, 319. lpp.
7. A. Kalniņš, Zāģu skaidu izmantošanas iespējas Latvijas PSR, «Latvijas lauksaimniecības akadēmijas raksti», II sējums, I. burtņica, Rīgā, 1947, 113—118. lpp.
8. А. И. Калниньш, Леса Латвийской ССР, их народнохозяйственное значение и проблемы их изучения, «Доклады на общем собрании Академии Наук СССР посвященном тридцатилетию Великой Октябрьской

социалистической революции», Изд. АН СССР, М.-Л. 1948, стр. 660—673.

9. *A. Kalniņš*, Ko dod pētījumi par koku tehnisko īpašību atkarību no augšanas apstākļiem, «LPSR Zin. Akad. Vēstis», 1948, Nr. 6 (11), 5—12 lpp.
10. *A. Kalniņš, K. Svalbe*, Jauni koksnes konservēšanas līdzekļi, «PSRS Zin. Akad. Vēstis», 1948, Nr. 11 (16), 83—100. lpp.
11. *A. И. Калниньш, В. Н. Сергеева*, Этерификация еловой канифоли, «Известия АН Латв. ССР», 1949, № 2 (19), стр. 23—29.
12. *A. Kalniņš, V. Sergejevs, P. Vende*, Eglu sveķu racionala izmantošana, «LPSR Zin. Akad. Vēstis», 1949, Nr. 3 (20), 85.—89. lpp.
13. *A. Kalniņš, P. Streipa*, Darvas un deguta tecināšana, destilācijas tvaikus un gāzes retortē jaucot, «LPSR Zin. Akad. Vēstis», 1949, Nr. 5 (22), 29.—40. lpp.
14. *A. И. Калниньш, В. К. Кальнина*, О получении фурфурола, «Известия АН Латв. ССР», 1949, № 11 (28), стр. 87—94.
15. *A. Kalniņš, O. Ozols, J. Surna*, Sausās pārtvaices procesu analīze, «LPSR Zin. Akad. Vēstis», 1949, Nr. 12 (29), 53.—77. lpp.
16. *A. И. Калниньш*, Связь свойств древесины с условиями произрастания, «Труды Института Леса АН СССР», т. IV, 1949, стр. 98—101.
17. *A. И. Калниньш, О. Г. Озолс*, Гидравлические и теплотехнические вопросы аппаратуры сухой перегонки с внутренним обогревом, «MPS raksti», II sēj. 1950, 99.—126. lpp.
18. *A. Kalniņš*, Kokmateriālu konservēšana kolchozu celtniecībā, Rīgā, «Kolchoznieka bibliotēka», 1950, 40. lpp.
19. *A. И. Калниньш*, Проблемы лесохимического производства и антисептирования древесины в Латвийской ССР, «Известия АН Латв. ССР», 1952, № 4 (57), стр. 39—50.
20. *A. И. Калниньш, В. Н. Сергеева*, Продукты конденсации еловой канифоли с малеиновым ангидридом, «Сборник трудов Химического фак. Латв. Гос. Университета, т. V, 1952, стр. 59—67.
21. *A. Kalniņš*, Kokmateriālu antiseptizēšanas jautājums Latvijas PSR, «LVU zinātniskie raksti, Ķīmijas zinātnes», V sēj., 1952, 5.—12. lpp.
22. *A. И. Калниньш, М. М. Кальнин*, Проблемы антисептирования древесины в Латвийской ССР, «Труды ИЛП», т. IV, 1952, стр. 203—212.
23. *A. Kalniņš, V. Sergejevs un S. Biseniece*, Priedes darvas raksturs, kura iegūta, destilācijas gāzes jaucot ar ventilatoru, «LPSR Zin. Akad. Vēstis», 1953, Nr. 8 (73), 75—80. lpp.
24. *A. И. Калниньш*, Опыты с химическим воздействием при подсочке сосны и ели в Латвийской ССР, «Труды ИЛП», вып. VI, 1953, стр. 19—28.
25. *A. И. Калниньш, Е. А. Рупайс*, О возможностях использования пиритных огарков для антисептирования древесины, «Изв. АН Латв. ССР», 1953, № 10 (75), стр. 53—64.
26. *A. И. Калниньш*, Консервирование древесины, «Природа», 1954, № 4, стр. 92—94.
27. *A. И. Калниньш*, Развитие гидролиза древесины и производство фурфурола и их значение в рационализации лесопотребления в СССР, «Вопросы лесоведения и лесоводства», Изв. АН СССР, М. 1954, стр. 379—390.
28. *A. И. Калниньш, С. А. Гиллер*, Возможности использования лесосечных отходов, Материалы Всесоюзного совещания по использованию растительного сырья, Ботанический институт им. В. Л. Комарова, Ленинград, 1954.
29. *A. И. Калниньш*, Достижения советской лесохимии, Изд. «Знание» М. 1955, серия III, № 59, 39 стр.

30. А. И. Калниньш, Е. А. Рупайс, Химическое воздействие при подсочке сосны и ели в Латвийской ССР, «Труды Института лесохозяйственных проблем», вып. VIII, 1955, стр. 111—126.
31. А. И. Калниньш, Е. А. Рупайс, С. В. Милютина, Исследование хвой высокосмоляных сосен, «Известия АН Латв. ССР», 1955, № 3 (92), стр. 79—86.
32. А. И. Калниньш, С. А. Гиллер, Проблемы химической переработки фурфурола, «Материалы ко совещанию по проблемам использования отходов древесины». (Секция химического и энерго-химического использования отходов), Изд. АН СССР, М. 1955, стр. 60—62.
33. А. Kalniņš, J. Surna, P. Streipa. Darvas tecinātavu racionalizācijas iespējas, «LPSR Zin. Akad. Vēstis», 1955, Nr. 7 (96), 93.—104. lpp.
34. А. И. Калниньш, Е. А. Рупайс, К вопросу о подсочке ели в Латвийской ССР, «Труды ИЛП», вып. X, 1956, стр. 157—168.
35. А. И. Калниньш, Непользованные возможности химической переработки древесины, «Вестник АН СССР», 1956, № 4, стр. 41—46.
36. А. И. Калниньш, Использование отходов древесины, Изд. «Знание», Серия IV, № 21, М. 1956, 40 стр.
37. А. И. Калниньш, Я. А. Сурна, П. П. Стрейпа, Наука—производству, Изд. АН Латв. ССР, 1956.
38. А. И. Калниньш, Использование древесных отходов, «Природа», 1957, № 1, стр. 84—86.
39. А. И. Калниньш, Защита древесины от гниения, Изд. Мин. с/х СССР, М. 1957, 8 стр.
40. А. Kalniņš, P. Odincovs, Koksnes pārcukurošanas jaunas iespējas, «MPS raksti», XIII sēj., 1957, 5.—8. lpp.
41. А. И. Калниньш, Я. Т. Аболиньш, Сушилка для хвой и зеленой массы, «Бюллетень технико-экономической информации», 1957, № 5, стр. 59—61.
42. В. К. Кальнина, Новые способы использования бересты, «Труды Латв. сельхоз. Академии», II вып. 1947.
43. В. К. Кальнина, Характеристика Мерсрагского сапроделя, «Изд. АН Латв. ССР», 1947, № 3.
44. В. К. Кальнина, А. Апинис, Возможность получения кормовых в Латвийской ССР, Изв. АН Латв. ССР», 1948, № 1 (6), стр. 71—78.
45. В. К. Кальнина и В. Н. Сергеева, Итоги работы научной конференции по химии древесины, Изв. АН Латв. ССР, 1954, № 4.
46. В. К. Кальнина и Е. К. Гребежа, Гидролиз хлопковой шелухи, Труды всесоюзного совещания по использ. пентозансодержащего сырья (в печати), 1955.
47. В. К. Кальнина, Технология получения хвойной пасты, Машинопись, передана для внедрения в Илчукалский лесхоз и внедрено, 1955.
48. В. К. Кальнина, Об использовании гидролизного шламма для удобрения полей, журнал «Природа», 1956.
49. V. Kalniņa, Koksnes hidrolīze (mācības grāmata), mašīnrakstā, 1956, 180. lpp.
50. В. К. Кальнина и Е. К. Гребежа, Гидролиз хлопковой шелухи концентрированной серной кислотой, Труды ИЛП, сб. XII, 1957.
51. В. К. Кальнина и А. Д. Тупурайне, Гидролиз хлопковой шелухи и целлюлозы хлопковой шелухи, Изв. АН Латв. ССР, 1957, № 7.
52. В. К. Кальнина и А. С. Зиле, Гидролиз лузги семян подсолнечника, Изв. АН Латв. ССР, (в печати), 1957.
53. П. Ф. Калниньш, С. А. Гиллер, М. В. Гарвид, Окисление фурана в малеиновый ангидрид кислородом воздуха в парогазовой фазе над

- катализатором из окислов ванадия, «Известия АН ЛССР», 1951, № 3 (44), стр. 443—452.
54. П. Н. Одинцов, Гидролиз древесины концентрированной серной кислотой, «Известия Акад. Наук Латв. ССР», 1945, № 3, стр. 117—127.
 55. П. Н. Одинцов, М. Э. Путныня, Частичный гидролиз еловой древесины концентрированной серной кислотой.
 56. П. Н. Одинцов, М. Э. Путныня, Ступенчатый гидролиз еловой древесины концентрированной серной кислотой, «Известия АН Латв. ССР», 1949, № 9 (26), стр. 43—51.
 57. П. Н. Одинцов, В. К. Кальница, М. Э. Путныня, Гидролиз древесины концентрированной серной кислотой с одновременным получением преципитата, «Изв. АН Латв. ССР», 1950, № 2 (31), стр. 117—122.
 58. П. Н. Одинцов, А. И. Калниньш, Ч. А. Соболевский, Открыть путь новому способу гидролиза, «Промышленно-экономическая газета» от 21 ноября 1956 г., № 127.
 59. П. Н. Одинцов; А. И. Калниньш, И. И. Бейнарт, Деструктивное действие малых количеств концентрированной серной кислоты на древесину, «Изв. АН Латв. ССР», 1956, № 11 (112), стр. 83—85.
 60. П. Н. Одинцов, А. И. Калниньш, И. И. Бейнарт, Гетерогенная деструкция целлюлозосодержащих материалов малыми количествами концентрированной серной кислоты, «Известия АН Латв. ССР», 1957, № 7 (120), стр. 55—60.
 61. П. Н. Одинцов, В. К. Кальница и Ч. А. Соболевский, Гидролиз древесины концентрированной серной кислотой, журнал Гидролизная промышленность, 1957.
 62. П. Н. Одинцов, А. Я. Калниньш, В. К. Кальница и Ч. А. Соболевский, Перспективы производства кристаллической глюкозы в Латв. ССР, Подготовлено к печати для бюллетеня Совнархоза Латвии, 1957.
 63. П. Н. Одинцов и В. К. Кальница, Гидролиз древесины концентрированной серной кислотой, сообщение 2-е, Подготовлено к печати для «Гидролизной промышленности», 1957.
 64. О. Г. Озол, А. И. Калниньш, Почти непрерывный метод сухой перегонки в вертикальных ретортах, «Труды ИЛП», вып. VI, 1953, стр. 3—18.
 65. V. Sergejevs, B. Pavāre, Egles kolofonija esterificēšana ar mannitu, «LPSR Zin. Akad. Vēstis», 1949, Nr. 12 (29), 93.—98. lpp.
 66. В. Н. Сергеева, Л. Н. Можейко, Термическое разложение щелочного глинина, «Труды ИЛП», т. VI, 1953, стр. 29—37.
 67. П. П. Стрейпа, А. И. Калниньш, Дегтекурение в Минских ретортах, «Труды ИЛП», т. XII, 1957.
 68. J. Surna, A. Kalniņš, Koksnes sausās pārtvaices produktu iznākumu izmaiņas atkarībā no izejmateriāla kvalitātes un kondensācijas sistēmas, «MPS raksti», XIII sēj., 1957, 33.—48. lpp.
 69. Я. А. Сурна, А. И. Калниньш, Рационализация конденсационной системы сухоперегонных реторт с внутренним обогревом и увеличения выхода ценных продуктов, «Труды ИЛП», т. XII, 1957.
 70. М. В. Тарвид, С. А. Гиллер, П. Ф. Калнинь, Каталитическое окисление фурфурола в паро-газовой фазе кислородом воздуха, «Известия АН ЛССР», 1952, № 11 (64).
 71. В. И. Шарков, В. К. Кальница, О химическом составе коры, VI сообщение, журнал «Лесохимическая промышленность», 1938, № 2.
 72. В. И. Шарков, В. К. Кальница, С. В. Собецкий, О химическом составе суберина бересты, журнал «Лесохимическая промышленность», 1938, № 5.

73. В. И. Шарков, В. К. Кальнина, О химическом составе древесной коры, журнал «Лесохимическая промышленность», 1939, № 1.
74. В. И. Шарков, В. К. Кальнина, О химическом составе древесной коры, журнал «Лесохимическая промышленность», 1939, № 9.
75. В. И. Шарков и В. К. Кальнина, О химическом составе коры осины, журнал «Лесохимическая промышленность», 1940, № 7.
76. K. Svalbe, Selens un tā savienojumi koksnes konzervēšanai, (LPSR Zin. Akad. Vēstis», 1949, Nr. 6 (23), 101—115. lpp.
77. К. П. Швалбе, И. Я. Рейников, Фунгисидные свойства некоторых соединений кадмия, «Труды ИЛП», т. VI, 1953, стр. 83—93.

J. Eiduks un K. Karlsons

Darbi silikatu pētīšanas un pielietošanas nozarē Latvijas PSR

I I E V A D S

Latvijas PSR pēckara periodā ir strauji attīstījusies silikatu pētīšana un pielietošana dažādās tautsaimniecības nozarēs. Patlaban mūsu republikā ar silikatu pētīšanu nodarbojas g. k. šādas iestādes:

1. Latvijas PSR Zinātņu akadēmijas Ķīmijas instituta Silikatu ķīmijas laboratoriju (no 1946. gada),

2. Latvijas PSR Zinātņu Akadēmijas Arhitektūras un celtniecības instituta laboratorija (no 1946. gada),

3. Latvijas PSR Zinātņu Akadēmijas Ģeoloģijas un derīgo izrakteņu instituts (no 1951. gada),

4. LVU Ķīmijas fakultātes Silikatu tehnoloģijas katedra (no dibin. laika),

5. Latvijas PSR Celtniecības ministrijas:

a) Projektu instituta Ģeoloģiskās izpētes nodaļa un

b) Būvmateriālu pārbaudes Centrālā laboratorija (no 1953. gada),

6. Būvmateriālu pārvaldes Centrālā zinātniski pētnieciskā laboratorija — CZPL (no 1947. gada),

7. Komunālās un vietējās saimniecības ministrijas Centrālā laboratorija (no 1955. gada),

8. Silikatu rūpniecības dažādu fabriku laboratorijas (no dib. laika).

Minētās iestādes daļu savu pētījumu rezultātu ir publicējušas, daļu sagatavojušas publicēšanai, bet liela daļa atrodas tikai fondos. Pavisam publicēti ap 100 zinātnisku darbu, no kuriem svarīgākie norādīti literatūras sarakstā. Aiztecējušajā spīdī veiktos pētījumus pēc satura var sadalīt šādi:

1. Derīgo izrakteņu krājumu noskaidrošana.

2. Māli un izstrādājumi.

3. Stiklveidīgas vielas, g. k. glazūras un emaljas.

4. Keramiskie dielektriķi.

5. Apdedzināti ģipši un izstrādājumi.

6. Smiltis.
7. Kalņakmeņi un dolomiti.
8. Betoni un vietējās javu saistvielas.

II DERĪGO IZRAKTEŅU KRĀJUMU NOSKAIDROŠANA

Pēdējo gadu ģeoloģiskie pētījumi ir parādījuši, ka mūsu republikā ir sastopami daudzi un dažādi vērtīgi izrakteņi, kas noderīgi silikatu, bet it īpaši būvmateriālu rūpniecībai. Latvijas PSR Ģeoloģijas un derīgo izrakteņu institūts, Latvijas PSR Celtniecības ministrijas Projektu institūta Ģeoloģiskās izpētes nodaļa un tās pašas ministrijas Būvmateriālu pārbaudes Centrālā laboratorija ir veikusi milzīgu darbu šo izrakteņu ģeoloģisko apstākļu, krājumu, kvalitātes un izmantošanas iespēju noskaidrošanā (1—10).

Izdarīti tūkstošiem urbumu un šurflu, kā arī lielā skaitā mehāniskās un fizikālās pārbaudes. Šo pētījumu rezultātā izpētītas daudzas atradnes, kas nodotas ekspluatācijai.

Izpētīto derīgo izrakteņu krājumi ir ievērojami pieauguši un tagad pārsniedz 500 miljonu tonnu. Atzīmējams, ka republikā gada laikā izmanto orientējoši ap 3 milj. tonnu dažādu izrakteņu.

Konstatēts, ka Latvijas PSR ir mālu krājumi ģeogrāfiski tā sadalīti, ka pietiekami labi nodrošina augošās dažādo rajonu prasības pēc izejvielām keramikajai rūpniecībai.

Šie derīgo izrakteņu krājumu noskaidrošanas darbi deva iespēju silikatu rūpniecībai plaši attīstīties uz vietējo izejvielu bāzes.

III MĀLI UN IZSTRĀDĀJUMI

Plaši darbi veikti vietējo tipisko mālu pētīšanā. Noskaidrots to ķīmiskais, mineraloģiskais un granulometriskais sastāvs, fizikāli ķīmiskās un keramikās īpašības (11—25). Šo pētījumu rezultātā veikta atevišķo mālu tipu noderības noskaidrošana ne tikai ķieģeļu, bet arī dažādu citu izstrādājumu un produktu ražošanai, piemēram, akmeņmasas, klinkera, podniecības izstrādājumu, drenu cauruļu, apdares materiālu, dārza keramikas, keramikā sētu, keramikā, šūnkeramikas utt. (26—29). Pētījumos noskaidrots, ka jūras sistēmas mālus var lietot gaišas krāsas apdares plākšņu, bet kombinējumā ar devona vai bezkarbonātu kvartāriem māliem klinkeru izstrādājumu iegūšanai. Konstatēts, ka vietējie māli pēc to apdedzināšanas 700—800° temperatūrā lietojami kā inertas piedevas portlandcementam, samazinot tā patēriņu betonā.

Apdedzinātie māli noderīgi arī kaļķu apdedzinātu mālu cementa, t. i. saistvielas, ko iegūst, sajaucot 70% apdedzinātu mālu ar 30% kaļķu, iegūšanai. Pēc vielejo mālu apdedzināšanas 900—1000° iegūst tādas hidrauliskas piedevas portlandcementam, kas uzlabo pēdējā izturību sāļos ūdeņos. Noskaidrotas tas īpašības, no kurām lielā mērā ir atkarīga šo mālu noderība minēto piedevu izgatavošanā (30).

Konstatēts, ka krāsainie republikas māli var tikt izmantoti kā lēta izejviela republikas krāsvielu rūpniecībai un krāsainu zīmuļu izgatavošanai.

IV STIKLVEIDĪGAS VIELAS, G. K. GLAZURAS UN EMALJAS

Lielu darbu ir veikuši republikas pētnieki, pētījot stiklveida vielas, g. k. glazuras un emaljas (31—45).

Veikti plaši pētījumi par deficīto glazuru izejmaterialu (svīna, alvas), aizstāšanu. Šo darbu rezultātā izstrādātas receptūras sedzošām bora cirkonija un bezbora fluora cirkonija glazurām, kas ieviestas rūpniecībā.

Sakarā ar bora un svīna savienojumu trūkumu tika noskaidrotas arī iespējas iegūt viegli kūstošas bezsvīna un bezbora glazuras podniecībai, būvkeramikai un fajansu izstrādājumiem no nedeficitam izejvielām. Pēc ilgstoša spraiģa darba izdevās noskaidrot teoretiskos pamatus tāda veida glazuru iegūšanai un izstrādāt vairākus sastāvus, noderīgus rūpniecībai. To pārbaude rūpniecības apstākļos uzrādīja pozitīvus rezultātus, Rīgas PFF ieviesa podniecības glazuru 324, vēlāk 325, kā arī fajansa glazuru «B», bet Jelgavas rūpkombināta podniecībā glazuru 768. Pēc novērojumiem ilgākā laika fabrikās tika konstatēts, ka jaunās bezsvīna un bezbora glazuras dod labus rezultātus tikai tad, ja ļoti stingri ievēro noteiktu tehnoloģisko režīmu. Tāpat vienmēr jāiegaumē, ka šīs glazuras ir daudz jūtīgākas pret izgatavošanas un apdedzināšanas apstākļu maiņām nekā vecās svīna un bora glazuras. Tāpēc tika pielikti visi spēki šo glazuru kvalitātes tālākai uzlabošanai. Tika noskaidrota dažādu izejvielu nozīme, optimālie fritēšanas apstākļi, labākas dzirnavu piedevas, elektrolīti utt. Šo pētījumu rezultātā izdevās glazuru kvalitāti vēl uzlabot un podniecības glazuras vēl ieviest Saldus, Cēsu, Siguldas, Gulbenes un Gaujienes rajona rūpkombināta podniecībā.

Lielākas pūles prasīja jaunu būvkeramikas glazuru — krāsaino un balto — izstrādāšana, taču pēdējā laikā arī šīs grūtības tika pārvarētas. Jelgavas rūpkombināta vajadzībām izgatavotas zaļas, dzeltenas un citas krāsas būvkeramikas glazuras, kuras rūpnieciskā pārbaude deva apmierinošus rezultātus. Izdevās arī izstrādāt miglinātās ballās glazuras uz Zn, fosfātu un fluora

savienojumu bāzes, kas pusrūpnieciskā pārbaudē uzrādīja apmierinošus rezultātus, tātad turpmāk republikā būs iespējams izgatavot baltas miglinātas glāzuras arī bez cirkona un alvas dioksīda.

Pētījot čuguna emaljas, kā pamata, tā segemaljas, iegūtas dažas teoretiski un praktiski svarīgas atziņas (39-40). Darbi tiek turpināti.

V KERAMISKIE DIELEKTRIĶI

Pētījot ternārās sistēmas $\text{CaO} \cdot \text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$ keramiskos dielektriķus, veikti kompleksi pētījumi, nosakot keramiskas un dielektriskās īpašības, kā arī fāzu sastāvu. Noskaidrotas cieto šķīdumu eksistences robežas un galveno dielektrisko parametru atkarība no sastāva maiņām. Dažus sastāvus var rekomendēt rūpniecībai (46-49).

VI APDEDZINĀTI ĢIPSI UN IZSTRĀDĀJUMI

Republikā ir veikti diezgan vispusīgi pētījumi par ģipsi.

Noskaidrots apdedzināta ģipša fāzu sastāvs atkarībā no atūdeņošanas apstākļiem (50-52). Sīkāk ir izpētītas CaSO_4 uq-formas un to īpašības. Noskaidroti lielas stiprības apdedzināta ģipša ar gariem saistīšanās laikiem iegūšanas teoretiskie apstākļi (52).

Lai iegūtu iespējas regulēt ģipša saistīšanās laikus, tad tika noskaidroti visizdevīgāko ģipša saistīšanās laiku palēninātāju izgatavošanas apstākļi (53-55).

Ģipša izstrādājumu izturības mitrumā uzlabošanai izdarīti mēģinājumu izgatavot t. s. ģipša- darvas izstrādājumus. Iegūšanas apstākļi: vienu tilpuma daļu malta ģipša un 3 tilpuma daļas zāģu skaidas sajauc, un maisījumu karsē 150° temperatūrā. Iegūst samērā vieglu (tilpuma svars ap 0,8) un pietiekami izturīgu (spiedes pretestība lielāka par 25 kg uz cm^2) būvmateriālu ārsienām, starpsienām un pārsegumiem.

Izdarīto pētījumu rezultāta arī noskaidrots, ka lignofosfģipsis ir noderīgs javu saistvielu ražošanai.

Iegūstot ģipšakmeni karjera, paliek $1/4$ — $1/3$ daļa neizmantoto iežu kā atkritumi. To sastāva ietilpst ģipsis, dolomīts un māli dažādās attiecībās. Šo atkritumu iežu pētījumi parādīja, ka no tiem pēc to apdedzīšanas 150 — 200° iegūstams apmetuma ģipsis, kas atbilst GOSTAa 1. un 2. šķirai. Ja šos atkritumus apdedzina augstākās temperatūrās, tad iegūst atkarībā no atkritumu sastāva -- saistvielas, kas līdzīgas vai nu māla-ģipša (350 — 400°), vai anhidricementa (750 — 850°) javu saistvielai. Pētījumu gaitā noskaidroti vairāki teoretiski jautājumi, piem.:

atkritumģipša apdedzināšanā norītošie procesi, savienojumi, kam piemīt saistvielu īpašības, rašanās apstākļi utt. (56—59).

Bez tam noskaidrots, ka 700° apdedzinātu tīru ģīpsi var lietot kā papīra un krāsu pildvielu.

Izdarīto pētījumu pārbaude rūpniecības apstākļos pilnīgi apstiprināja laboratorijā iegūtos rezultātus (60).

VII SMILTIS

Vietējās smiltis ir diezgan daudz pētītas, sevišķu interesi modinājušas t. s. baltās smiltis, t. i. smiltis ar samērā nelielu Fe_2O_3 un TiO_2 saturu (mazāk par 0,15) (61—63). Izdarītajos pētījumos ir noskaidrots šo smilšu granulometriskais un ķīmiskais sastāvs, kā arī uzlabošanas iespējas. Labākie rezultāti — Fe_2O_3 satura samazināšanās līdz 0,02% — tika iegūti, apstrādājot šīs smiltis ar hidromechanisko paņēmienu (63). Tika konstatēts, ka atsevišķu kvarca smilšu paraugi var tikt izlietoti kā veidņu smiltis (2).

Plaši pētītas arī būvmateriālu ražošanai lietojamās smiltis. Izrādās, ka parasti to granulometriskais sastāvs jākorģē, lai iegūtu visstiprākos izstrādājumus pie vismazākā javu saistvielu patēriņa.

VIII KAĻĶAKMEŅI UN DOLOMITI

Republikā tiek izmantoti gan tīri, gān mālaini kaļķakmeņi un dolomīti. No samērā tīriem kaļķakmeņiem un dolomītiem ražo gaisa kaļķus, bet no mālaina dolomīta, t. s. dolomīta mergēļa — dolomīta romancementu.

Starp hidrauliskām javu saistvielām jau sen ir pazīstams romancementa, ko pazina šeit jau pirms portlandcimenta ražošanas uzsākšanas, t. i. pirms 1866. gada. Romancementu iegūst no dolomīta mergēļiem, tos apdedzinot stavceļos un pēc tam samalot. Tā iegūšana tātad samēra vienkārša. Dolomītmērgēļa krājumi republikā ir lieli. Taču romancementa ražošana mūsu republikā ilgu laiku bija palikusi novārtā. Daļēji to var izskaidrot ar to, ka šai javu saistvielai piemīta daži trūkumi: bieži novērotā tilpuma maiņas nevienmērība, kas rada plaisas; īsi saistīšanās laiki, kas kavē celtniecības darbu mechanizāciju, un samērā vājā stiprība (64, 65).

Ilgstoši un sistematiski pētīja iespējas šos trūkumus novērst. Izrādījās, ka tilpuma maiņas nevienmērību veicina pārdedzinātā MgO klātie, ka optimālā apdedzināšanas temperatūra pētitajam Slokas dolomīta mērgēlim ir 850—900°. Tika konstatēts, ka palielināta ģīpša piedeva (salīdzinot ar standartā

minēto) ne tikai ievērojamā mērā novērš tilpuma maiņas nevienmērību, bet krasi palielina stiprību.

Zinātniskiem darbiniekiem radoši sadarbojoties ar Slokas cementa fabrikas kolektīvu izstrādāts paņēmieni saistīšanās laiku pagarināšanai, aprasinot apdedzināto materialu ar 1—2% ūdens un to uzglabājot līdz 14 diennaktīm. Visu pieminēto pasākumu rezultātā un uzlabojot tehnoloģisko procesu, Slokas fabrikai radās iespēja ražot augstvērtīgu romancementu ar marku 150 parastās markas 25—50 vietā ar saistīšanas sākumu, lielāku par 40 minūtēm. Sādu javu saistvielu jau var lietot pie kompleksas celtniecības darbu mechanizācijas. Romancementa kvalitātes uzlabošana deva iespēju šo javu saistvielu izlietot ne tikai javās un apmetumos (kā sausās, tā mitrās vietās), bet arī betonos — marka 50 un 75. Autoklavētā romancementa izstrādājumu stiprība 2—4 reizes pārsniedz neautoklavēto betonu stiprību (66—69).

Laboratorijas pētījumos sīkāk noskaidrota atsevišķu komponentu loma kopējā cietēšanas procesā. Izrādījās, ka dolomīta romancementa cietēšanā liela loma piekrīt MgO, kas, uzsūcot ūdeni, veicina dolomīta romancementa iejaukuma cietēšanu. Ģipša piedeva veicina stiprības palielināšanu. Stiprības pieaugšanu, šķiet, var izskaidrot ar to, ka ģipsis veicina gēlu noblīvēšanu un jaunveidojumu kristalizāciju (64—70).

Pētījumos ar tīriem dolomītiem tika konstatēts, ka 600—700° temperatūrā var iegūt no vietējiem dolomītiem labu kaustisko dolomītu (71).

Turpinot dolomīta javu saistvielu cietēšanas procesa pētīšanu ar dažādām izejvielām, tika noskaidrots, ka neliels mālu saturs (līdz 8%) mazāk ietekmē dolomīta disociācijas temperatūru nekā paša dolomīta sastāvs un struktūra.

Konstatēts, ka dolomītos magnija oksīds visātrāk hidratizējas pēc to apdedzināšanas 900° temperatūrā tad, kad ir radies ievērojams daudzums CaO. Temperatūrai paaugstinoties, MgO hidratācijas pakāpe atkal samazinās. Apdedzināta dolomīta stiprība pieaug ar laiku vislabāk, uzglabājot paraugus mitrumā. Ģipša piedeva palielina stiprību, ko var izskaidrot ar to, ka ģipsis atvieglo gēlu noblīvēšanu un veicina Mg(OH)₂ un Ca(OH)₂ kristalizāciju. Tomēr ģipša piedeva krasi pazemina MgO hidratācijas pakāpi, bet aizkavētā MgO hidratācija var radīt pēc kāda laika (6 mēn, un ilgāk) stiprības samazināšanos, vai pat paraugu sairšanu. Šo parādību apstiprina arī paraugu lineāro izmēru maiņas noteikšana.

Pietiekama salturība tiek iegūta, paraugus uzglabājot ilgāku laiku (līdz 30 dienām) mitrā vidē. Mākslīga karbonizācija ievērojami saīsina salturības iegūšanas laiku.

Virs 1000° apdedzinātiem dolomītiem ir skaidri izteikta tilpuma maiņas nevienmērība sakarā ar MgO lēno hidrataciju (68).

Smilšu-kaļķu javas un izstrādājumos ir novērojamas tās pašas likumsakarības, kas tīrās dolomītejāvās. Tvaicēšana palielina stiprību par 50—100%. Ja paraugu tvaicē pirms uzglabāšanas mitrumā, tad parasti tie sadrūp MgO paātrinātās hidratacijas dēļ. Tālākā pieaugšana stiprībā norit lēni un 30 dienu vecumā sasniedz 35—40 kg/cm². Šajā vecumā paraugi ir salturīgi.

Smilšu-kaļķu izstrādājumu karbonizācija ievērojami uzlabo to stiprību un salturību. Spiedes pretestība karbonizētiem paraugiem jau 2 dienu vecumā sasniedz 30 kg/cm² un iztur vairāk nekā 30 saldēšanas ciklus. Gipsa piedeva krasī pasliktina šos rezultātus.

Sistemātiskos ilggadīgos pētījumos ir pierādīts, ka vietējos apdedzinātos dolomītus ar dažu mālu piedevu var pielietot silīkatu ķieģeļu ražošanai (72, 73). Noskaidrots radušos savienojumu asstāvs un fizikāli mehānisko īpašību atkarība no sastāva (74). Pētīšanas rezultāti tuvākā laikā tiks pārbaudīti rūpniecības apstākļos.

IX BETONI UN VIETĒJAS JAVU SAISTVIELAS

Vietējie betona specialisti, strādājot pie problēmas «Jauna cementa un betona veida radīšana», veikuši šādus darbus (75—78):

1. Pētīta cieta vibrēto betonu izgatavošanas tehnoloģija, lietojot vietējās izejvielas. Iegūtas jaunas teoretiskas atziņas. Izstrādāta ātri cietējošu betonu tehnoloģija ar saīsinātu tvaicēšanas ciklu, lietojot vietējās pildvielas un papildus vibrācijas dzirnavās maltu portlandcementu.

2. Izstrādāta sienu bloku izgatavošanas tehnoloģija, pielietojot vibrācijas maļšanu. Nobeigti pētījumi par lielu sienas bloku izgatavošanu no pelnu betona, lietojot vibrācijas dzirnavās maltus neveldzētus kaļķus un hidrotermālu apstrādi.

Šo un citu betona izstrādājumu salturības noteikšanai izstrādāta jauna oriģināla metodika stiprības noteikšanai pie cikliskās pārmaiņus saldēšanas un atkausēšanas bez paraugu sagraušanas.

Noskaidrots, ka par materiāla stiprību ar pietiekamu precizitāti var spriest pēc dinamiskā elastības moduļa un nodzišanas logaritmiskā dekrementa lieluma.

3. Pētīta betonu pretestība pie komplicētas slodzes.

4. Pētītas keramzīta-betona īpašības.

Lai palielinātu asfaltā pildvielu (iežu) un bitumena saistvielas saistīšanos, ieteic hidrofofizāciju. Lietojot kūdras darvu vai akmeņogļu piķi 0,2—0,5%. To pieliek mineralvielu maisījumam pirms tā izžāvēšanas (79). Šāda piedeva ievērojami palielina asfaltbetona mehānisko stiprību.

Noskaidrots, ka Liepājas fabrikas «Sarkanais metalists» granulētie martena cepla sārņi var tikt izlietoti vietējo javu saistvielu izgatavošanai, t. i. sārņu-smilšu bloku ražošanai kolchozu celtniecībai (80).

Pēc ilgstošiem novērojumiem konstatēts, ka labus (spiedes pretestība lielāka par 55 kg/cm²) sienas blokus nevar izgatavot no vibrācijas dzirnavās samaltiem kaļķiem un smiltīm un rupjām smiltīm. Labākus rezultātus iegūst, ja smalkas smiltis aizstāj ar smalkmaltām ķieģeļu šķembām.

X PĀRKARTOŠANAS DARBI RŪPNIECĪBĀ

Pēc Tēvijas kara silikātu rūpniecība sāka strauji attīstīties, jo tika atveletī lieli līdzekļi tehnikas ieviešanai. Sezonas darbus daudzās vietās aizstāja nepārtraukts darbs. Tika vesta cīņa par šauru vietu likvidēšanu.

CZPL organizēšana 1947. gada deva iespēju reglamentēt tehnoloģiskos procesus pa atsevišķiem posmiem, apgūt jaunuzstādītos agregātus un mašīnas, ieviest Duvanova metodi kā vienu no visizcilākajiem novatoru sasniegumiem ķieģeļu rūpniecībā.

Galvenais CZPL uzdevums bija izdarīt pusrūpnieciskus mēģinājumus, lai iegūtu datus vecu uzņēmumu rekonstrukcijai un jaunu uzņēmumu projektēšanai. Tika palielināta žāvēšanas laukuma platība, uzceltas jaunas mākslīgas žāvētavas, palielinātas ķieģeļu apdedzināšanas krāsnis un tur darbs pārkārtots uz 2 ugunīm.

Liels sasniegums bija porainu-caurumainu pusotra ķieģeļa ražošanas ieviešana (tilpumsvars 1,26), uzlabojas salūritība. Daļu kurināmā izdevās aizstāt ar mazvērtīgāku kurināmo — zāģu skaidām, ogļu smalkumiem, izdedžiem.

Logu stikla ražošanas vajadzībam iekārtoja Bāles smilšu karjeru. Smilšu krājumu noskaidrošanas darbi deva iespēju uzcelt Silikātu fabriku Bolderajā un projektēt 3 jaunas silikātu ķieģeļu fabrikas: Daugavpilī, Rēzeknē, Liepājā.

Vēsturiskie partijas un valdības lēmumi par betona un dzelzsbetona rūpniecības attīstību atrada plašu atsaucību arī būvmateriālu ražotāju kolektīvā. Mechanizēts inerto pildvielu un būvakmeņu iegūšanas un iekraušanas darbs vagonos Ogres, Pļaviņu, Kalnciema un Cēsu karjerās.

Brocēnu fabrikas racionalizatori un izgudrotāji konstruēja jaunu automatisku šifera viļņošanas agregātu, kas tagad ieviests vairākās rūpnīcās.

Cēsu fabrika ar CZPL palīdzību ir apguvusi cementa kārniņu mechanizētu ražošanu, aizstājot ar jauno ierīci 10 rokas preses un uzlabojot kvalitāti.

Drenu cauruļu un dobkeramikas izstrādājumu produkcijas apjoms ir pieaudzis.

Tagad ir pieaudzis arī izstrādājumu sortiments un tiek ražots gandrīz viss tas, ko bija paredzēts ražot savā laikā izdotajā Latvijas PSR Būvmateriālu katalogā.

XI TURPMĀKIE UZDEVUMI UN PERSPEKTIVAS

Paredzēts uzcelt betona un dzelzsbetona fabriku Garkalnē, kurai jāapgādā celtniecība ar rūpnieciskajai celtniecībai nepieciešamām detaļām.

Turpat paredzēts uzcelt gāzes silikātu fabriku, lai kompleksī izmantotu derīgus izrakteņus, kas tiks iegūti jaunajā karjerā.

Tiek celtas 3 silikātu ķieģeļu fabrikas.

Līdz nepazīšanai ir pārmainījusies stikla fabrika «Sarkan-
daugava». Pieaugs ne tikai izstrādājumu daudzums, bet arī sortiments. Tur paredzēts uzcelt arī pirmo eksperimentālo iekārtu šūnkeramikas iegūšanai termoizolācijas vajadzībām.

Pie TECa paredzēts uzcelt mineralvielas fabriku. Turpat paredzēts uzcelt fabriku kūdras pelnu izmantošanai — pelnu bloku ražošanai individuālās celtniecības vajadzībām.

Uzlabos glazēto plāksniņu un krāsnu podiņu ražošanu, kā arī paredzēts uzsākt grīdu plāksņu ražošanu CZPL eksperimentālajā fabrikā.

Krustpili vienā agregatā paredzēts apvienot žāvēšanu un apdedzināšanu.

Paredzēts palielināt gāzbetona izstrādājumu ražošanu, lai ātri varētu uzcelt saliekamās ģimenes mājiņas.

Jau šogad celtnieki saņems jaunu būvmateriālu — lielgabariņa ģipša starpsienu plāksnes.

Bolderajas silikātu ķieģeļu fabrikā un «Spartaks» saks ražot liela izmēra ķieģeļu blokus poligonus.

Paredzēts uzlabot Bolderajas silikātu ķieģeļu smilšu granulometrisko sastāvu ar maltu sārņu, pelnu un kaļķakmeņu piedevām, kas dos iespēju ietaupīt kaļķus. Grants un šķembas tiks mazgātas, tāpat stikla rūpniecībā lietojamās smiltis. Līdz ar to varēs atteikties no ievestajām smiltīm.

Sauriešos paredzēts uzcelt lielu ģipša kombinātu.

Neskatoties uz veikto, turpmāk ir daudz kas vēl veicams arī silikātu pētīšanas laukā. Dažus no šiem, pēc mūsu domām, svarīgajiem uzdevumiem šeit atzīmēsim:

1. Nepieciešams pastiprināt dezkarbonātu devona mālu geoloģisko izpēti, lai nodrošinātu ar pirmšķirīgām izejvielām:

- a) drenu cauruļu rūpniecību,
- b) apdares izstrādājumu ražošanu,
- c) klinkeru un grīdas flīžu ražošanu un
- d) akmensveida izstrādājumu iegūšanu.

Jāpiezīmē, ka daži rekognoscijas urbumi devuši šai virzienā jau daudzsološus rezultātus (Liepas atradne pie Lodes).

2. Jāturpina pētījumi un novērojumi par keramisko izstrādājumu sala izturību.

3. Jāizstrādā paņēmieni un jāatrod izejvielas metālu būvarmaturu daļējai aizstāšanai ar skābes izturīgiem keramikas materiāliem, piemēram, ūdens pievadu izbūvei ar keramikas caurulēm, izlietņu un lopu automatisko dzirdināmo trauku izgatavošanai, kā arī skābes izturīgo saimniecības trauku galatvošanai.

4. Jāizstrādā piemērots materials vaļējo novadgrāvju dibenu nostiprināšanai ar keramiskiem ievērojami samazinātu zemes darbus un grāvju ekspluatācijas izdevumus un samazinātu ar grāvjiem aizņemtās zemes platības.

5. Jāizstrādā metode blīvo keramisko izstrādājumu veidošanai ar piroplastisko paņēmieni.

6. Jāizstrādā un jāvienojas par vienādām mālu un arī citu derīgo izrakteņu laboratorijas pārbaudes metodēm, lai varētu ērtāk salīdzināt dažādu laboratoriju datus.

7. Nepieciešama mācības grāmatas izdošana par būvkeramiku (latviešu valodā), kā arī visu organizāciju kopējs izdevums par Latvijā sastopamo izejvielu īpašībām.

8. Jāizstrādā rūpniecībai piemēroto krāsaino glazēto apdares plākšņu ražošanas paņēmieni un jāpanāk to ieviešana rūpniecībā.

9. Vajadzētu nodibināt un izdot republikas ķīmiķiem kopā ar citiem tehnologiem tehnisku žurnālu.

Isais un ne visus pētījumus aptverošais pārskats par darbiem silikātu nozarē radīja, ka aiztecējušajā pēckara laikmetā ir daudz kas noskaidrots un veikts, taču turpmāk jāveic vēl vairāk.

Šeit pieminētie veiktie darbi ir sasnieguši daudz jaunu teorētisku atziņu, veicinājuši vietējo izejvielu labāku izmantošanu un silikātu rūpniecības tālāko attīstību.

L I T E R A T Ū R A

1. J. Ābolkalns, Saulkalnes Platyschisma dolomita atradnes ģeoloģiskā struktūra, LPSR ZA Vēstis 1950, Nr. 10.
2. P. Vitols, Latvijas PSR veidņu smiltis atradnes, Latvijas PSR ZA Vēstis, 1950, Nr. 4.
3. V. Melnalksnis, Latvijas PSR derīgie izrakteņi, Latvijas PSR ZA izdevniec., Rīga, 1955.
4. V. Melnalksnis, J. Ābolkalns, J. Daņilāns, Latvijas PSR saldūdens kaļķu atradnes. Latvijas PSR ZA izdevniec., Rīga, 1955.
5. К. Ансберг, Э. Ринкс, И. Селицка, Четвертичные глины Латв. ССР, изд. АН ЛССР, Рига, 1956.
6. J. Daņilāns, A. Zemīte, Saldūdens kaļķi un to izmantošana lauksaimniecībā, Latvijas PSR ZA izd., Rīga, 1956.
7. Я. Даниланс, Голоценовые пресноводные известковые отложения Латвии. Изд. АН ЛСР, Рига, 1957.
8. А. Клявинь, К. Спрингис, Доломиты, Сб. Полезные ископ. Латв. ССР, т. I, изд. АН ЛССР, Рига, 1957.
9. В. Мелналкснис, Пресноводный известковый туф, сб. Полезные ископ. Латв. ССР, т. I, изд. АН ЛССР, Рига, 1957.
10. А. Скрастина, Известняк, сб. Полезные ископ. Латв. ССР, т. I, изд. АН ЛССР, Рига, 1957.
11. J. Eiduks, Pētījumi par māliem līdz 1946. gadam, Geol. un ģeogr. inst. raksti I, 223 (1947).
12. Ю. Я. Эйдук, Свойства глин Латвийской ССР и их пригодность для производства клинкерных изделий, Автореферат диссертации, Рига, 1949.
13. H. Matisons, Tūjas, Ozolnieku un Kalnciema mālu īpašību pētījumi, Latvijas PSR ZA Vēstis, 1949, Nr. 9.
14. J. Eiduks, A. Vaivads un A. Pilskalne, Dažādu Latvijas PSR mālu adsorbācijas spējas, Latv. PSR ZA Vēstis, 1951, 2, 293.
15. J. Eiduks un J. Ozoliņš, Dažādās temperatūrās reducējošā atmosfērā apdedzinātu dažu Latvijas PSR mālu īpašības, LVU zin. raksti, ķīm. fak. II, 199 (1952).
16. J. Eiduks, V. Dikmane un K. Karlsons, Tūjas vidusdevona mālu koncentrācijas, Latv. PSR ZA Vēstis, 1953, Nr. 2, 92.
17. J. Eiduks un A. Vaivads, Termogrāfiski un rentģenogrāfiski pētījumi par dažādu Latvijas PSR kvartāro mālu mineraloģisko sastāvu, Latv. PSR ZA Vēstis, 1953, Nr. 9, 104.
18. J. Eiduks un A. Vaivads, Termogrāfiski un rentģenogrāfiski pētījumi par dažu Latvijas PSR devona, triasa un jūra sistemu mālu mineraloģisko sastāvu, Latv. PSR ZA Vēstis, 1953, Nr. 10, 125.
19. J. Eiduks un A. Vaivads, Latvijas PSR apdedzināto mālu termiskā izplešanās, Latv. PSR ZA Vēstis 1953, Nr. 12, 131.
20. J. Eiduks un H. Matisons, Dažu Cēsu Murlejas mālu atradnes mālu mineraloģiskais sastāvs un fizikāli ķīmiskās īpašības, Latv. PSR ZA Vēstis, 1954, 4, 101.
21. J. Eiduks un H. Matisons, Dažu Cēsu Murlejas atradnes mālu keramikās, fizikalās un ķīmiskās īpašības, Latv. PSR ZA Vēstis 1954, Nr. 6, 119.
22. J. Eiduks un A. Vaivads, Pētījumi par podniecības masu termiskās izplešanās koeficienta palielināšanu, Latv. PSR ZA Vēstis, 1955, Nr. 1, 139.
23. Э. Ж. Фрейденфельд, Опыт получения керамзита из глин Латвийской ССР, Ученые записки ЛГУ, Хим. фак., III, 189 (1956).

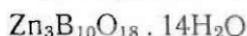
24. *A. Vaiņvads, A. Upīte*, Pētījumi par mālu mineraloģiskā sastāva noteikšanu ar krāsošanas metodi, Latv. PSR ZA Vēstis, 1956, Nr. 2, 128.
25. *J. Eiduks*, Latvijas PSR raksturīgāko mālu īpašības, LVU Zin. raksti, XIV, Ķīm. fak., IV, 99 (1957).
26. *J. Eiduks un E. Vītiņš*, Māli drenu caurulēm un to apdedzināšanas rakāre, LVU Zinātniskie raksti, Ķīm. fak., III, 177 (1956).
27. *Ю. Эйдук и Э. Кусис*, Морозостойкость керамических изделий, Тр. совещ. по морозостойкости, ЦТО Мин. пром. строит. мат., Рига, 1957, 107.
28. *М. М. Калныны*, О морозостойкости кирпича и черепицы, Тр. совещ. по морозостойкости, ЦТО Мин. пром. строит. мат., Рига, 1957, 61.
29. *Э. Р. Кусис*, Фасадная керамика на базе местных глин, Информ. сообщ., Издат АН ЛССР, Рига, 1957.
30. *K. Karlsons, J. Eiduks un A. Vaiņvads*, Latvijas PSR portlandcimenta asortimenta palielināšanas iespējas, Latv. PSR ZA Ķīmijas instituta zinātniskie raksti, I, 1950, 171.
31. *Ю. Я. Эйдук и Г. К. Гобе*, Бессвинцовые и безборные гончарные глазури, Latv. PSR ZA Vēstis, 1950, 12, 163.
32. *J. Eiduks*, Pētījumi par Latvijas PSR podniecības glazurām un glazētiem traukiem, LVU zin. raksti, Ķīm. fak., 69 (1952).
33. *Ю. Эйдук, А. Вайвад*, Влияние лития на физико-химические свойства легкоплавких глазурей, Известия АН Латв. ССР, 1954, № 11, 115—129.
34. *J. Eiduks, A. Vaiņvads*, Bezsvina un bezbora glazuru atkarība no fritēšanas temperatūras, Latvijas PSR ZA Vēstis, 1954, Nr. 3/4, 12.
35. *Ю. Эйдук, В. Г. Рейнис и Л. А. Скул*, Физико-химические свойства легкоплавких фаянсовых глазурей, Учен. записки ЛГУ, XIV, Хим. фак., IV, 1957.
36. *R. Platā un U. Upenieks*, Bezsvina un bezbora fajansa glazuras iedarbība uz drumstalu, Научн. студ. работы ЛГУ, 2, 27 (1957).
37. *А. А. Несалнице и Ю. Я. Эйдук*, Свойства некоторых легкоплавких бессвинцовых и безборных глазурей для строительной керамики, Учен. записки ЛГУ, XIV, Хим. фак., IV, 167—172 (1957).
38. *А. Несалнице, К. Лукстиньш и Ю. Эйдук*, Свойства глухих цинковых стройкерамических глазурей, Учен. записки ЛГУ, XV, Хим. фак., V, 285 (1957).
39. *Ю. Я. Эйдук, О. С. Максимова и П. Г. Пауки*, Титановые эмали по чугуно, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., III, 169, (1956).
40. *Ю. Я. Эйдук, П. Г. Пауки и О. С. Максимова*, Влияние некоторых технологических факторов на свойства покровных эмалей по чугуно, Учен. записки ЛГУ, XIV, Хим. фак., IV, 167 (1957).
41. *Г. К. Гобе*, Расчеты глазурей, Latv. PSR ZA Vestis, 1952, Nr. 5, 81—88.
42. *O. Kukurs*, Virsmas sprauguma aprēķināšana ar sēdošā piliena metodi, Latvijas PSR ZA Vēstis, 1956, Nr. 12, 127—134.
43. *A. Vaiņvads, A. Upīte, O. Kukurs*, Miglinātas cirkoniju saturošās būvkeramikas glazuras, Latvijas PSR ZA Vēstis, 1956, Nr. 8, 121—130.
44. *A. Vaiņvads, A. Upīte, O. Kukurs*, Miglinātas titānu saturošās būvkeramikas glazuras, Latvijas PSR ZA Vestis, 1956, Nr. 5, 93—100.
45. *O. Kukurs*, Būvkeramikas un podniecības glazuru dažu defektu cēloņi un to novēršana, Rīga, 1956.
46. *Э. Ж. Фрейденфельд и А. Д. Алситис*, Физико-химические свойства составов системы СаО-ВаО-ТiО₂, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., IV, 201 (1957).
47. *В. Я. Фрицберг, А. А. Алситис, Э. Ж. Фрейденфельд*, Свойства некоторых диэлектрических материалов системы СаО-ВаО-ТiО₂, Учен. записки ЛГУ, XX, физ.-мат. науки, III (1958).

48. Э. Ж. Фрейденфельд, А. А. Анситис, Влияние различных добавок на свойства титановой конденсаторной керамики, Журн. прикл. хим., 30, 1390—1394 (1957).
49. А. А. Анситис, Э. Ж. Фрейденфельд и В. Я. Фрицберг, Диэлектрические свойства керамических материалов в системе СаО-ВаО-ТiО₂, Изв. АН Латв. ССР, 1957, № 7, 119-127.
50. J. Eiduks un V. Hofmanis, Ātra kristalūdens noteikšanas metode ģipšos, kuru sastāvā ir dolomīts, Latv. ZA Vēstis, 1949. g., 17, 86.
51. J. Eiduks un E. Birzniece, Apdedzināta ģipša īpašību maiņa ilgākā uzglabāšanā dažādos apstākļos, Latv. PSR ZA Ģeolog. un ģeogr. inst. raksti, 1, 265 (1947).
52. Ю. Я. Эйдук, Свойства низкообжиговых гипсов, Учен. записки ЛГУ, XIV, Хим. фак., IV, 123 (1957).
53. Ю. Эйдук, А. Вайвад, Б. Гофман, Я. Озолинь, Исследования некоторых замедлителей на сроки схватывания штукатурного гипса, Latv. PSR ZA Vēstis, 1949, 12, 99.
54. J. Eiduks, A. Vaivads, A. Apinis un V. Hofmanis, Pētījumi par ģipšakmens lauztuvju atkritumu iežu izmantošanu javu saistvielu ražošanai, Latv. PSR ZA Ķīmijas instituta zinātniskie raksti I, 1950, 5.
55. J. Eiduks un N. Brakšs, Par apdedzināta ģipša saistīšanas paleninātājiem, LVU zin. raksti, ķīm. fak., II, 161 (1952).
56. Ю. Я. Эйдук, Замедлители сроков схватывания низкообжигового гипса, Учен. записки ЛГУ, XIV, хим. фак., IV, 179, (1957).
57. А. Я. Вайвад, Ю. Я. Эйдук и Б. Э. Гофман, Вяжущие вещества из отходов гипсовых карьеров, Изд. АН Латв. ССР, Рига, 1953.
58. J. Eiduks A. Vaivads, V. Hofmanis, Javu saistvielu ražošana no ģipšakmens lauztuvju atkritumu iežiem rūpniecības apstākļos, Latv. PSR ZA Vēstis, 1953, Nr. 91—96.
59. Э. Ж. Фрейденфельд, Использование лигнофосфогипса для производства вяжущих веществ, Учен. записки ЛГУ, XIV, Хим. фак., IV, 155 (1957).
60. J. Eiduks, A. Vaivads un Fr. Cirulis, Papīra pildvielas no vietējām izejvielām, Latv. PSR ZA Vēstis, 1951, Nr. 9, 1442.
61. J. Eiduks, Pētījumi par baltām smiltīm līdz 1946. g., Latvijas PSR ZA Ģeol. un ģeogr. inst. raksti, 1, 249 (1947).
62. J. Eiduks un A. Jansons, Balto podzola smilšu atradnes Rīgas apkārtnē, Latv. PSR ZA Ģeol. un ģeogr. inst. raksti, 1, 255 (1947).
63. J. Eiduks, Latvijas PSR balto smilšu uzlabošanas iespējas ar dažādām metodēm, LVU zin. raksti, ķīm. fak., II, 83 (1952).
64. J. Eiduks, A. Vaivads un A. Mjagkova, Vietējo dolomitkaļķu un kaļķu merģeļa noderīgums romancementa ražošanai, Latv. PSR ZA Vēstis, 1950, Nr. 12, 148.
65. Б. Э. Гофман, А. Я. Вайвад и К. П. Карлсон, Доломитовый романцемент, Latv. PSR ZA Vēstis, 1955, Nr. 3, 117.
66. Б. Э. Гофман, А. Я. Вайвад и К. П. Карлсон, Влияние добавки гипса на свойства магнезиальных вяжущих веществ, Latv. PSR ZA Vēstis, 1955, Nr. 11, 139.
67. Б. Э. Гофман, А. Я. Вайвад, К. П. Карлсон, Доломитовый романцемент повышенного качества, Latv. PSR ZA Vēstis, 1956, Nr. 4, 119.
68. А. Я. Вайвад, Б. Э. Гофман, К. П. Карлсон, Доломитовые вяжущие вещества, Изд. АН Латв. ССР, Рига, 1957.
69. Наука — производству, Улучшенный романцемент, Издат. АН Латв. ССР, Рига, 1956, 97.
70. Э. Ж. Фрейденфельд, Влияние поверхностноактивных добавок на помол и свойства романцементов, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., III, 181, (1956).

71. Э. Ж. Фрейдфельд, Получение каустического доломита, Учен. записки ЛГУ, XIV, Хим. фак., IV, 161 (1957).
72. J. Eiduks, J. Ozoliņš un A. Kaziņš, Dolomitkaļķu pielietošana smilškaļķu ķieģeļu izgatavošanai, LVU, zin. raksti, ķīm. fak., II, 205 (1952).
73. Я. А. Озолинъ, Возможности изготовления силикатного кирпича из доломитовой извести, автореферат диссертации, Рига, 1956.
74. J. Ozoliņš un J. Eiduks, Magnija oksida loma silikatķieģeļu izgatavošanā no dolomitkaļķiem, LVU zin. raksti, XIV, ķīm. fak, IV, 211 (1957).
75. Сб. статей «Исследования по бетону и железобетону», вып. I, Издат. АН Латв. ССР, Рига, 1956.
76. А. К. Малмейстер, Упругость и неупругость бетона, Изд. АН Латв. ССР, Рига, 1957.
77. Сб. статей «Исследования по бетону и железобетону», вып. II, Издат. АН Латв. ССР, Рига, 1957.
78. Б. Я. Линденберг, Автоклавный золобетон, инф. сообщ., Издат. АН Латв. ССР, Рига, 1957.
79. Наука — производству, Издат. АН Латв. ССР, Рига, 1957.
80. Э. Ж. Фрейдфельд и У. Я. Седмалис, Возможности использования марганцовистых мартеновских шлаков для производства вяжущих веществ, Учен. записки ЛГУ, XIV, хим. фак., IV, 173 (1957).

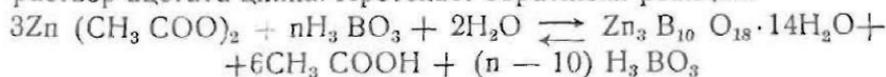
Я. К. Путнинь и А. Ф. Иевиньш

ТРИЦИНКДЕКАБОРАТ



При взаимодействии растворов солей цинка и тетрабората натрия в присутствии борной кислоты получается дицинкагексаборат (1). При этом было установлено, что, увеличивая концентрацию борной кислоты, кристаллизация дицинкагексабората ускоряется. Но одновременно наблюдается, что в таких случаях кристаллы дицинкагексабората, находясь в маточном растворе более продолжительное время, обрастают кристаллами другой формы. Анализ такого препарата указал на увеличенное содержание в нем борной кислоты — повидимому, кристаллизуется более кислый борат цинка. Получить новое соединение в чистом виде простым увеличением количеств борной кислоты не удалось. Из литературы известно, что некоторые высшие бораты получают кристаллизацией их из теплых, почти насыщенных растворов борной кислоты. К таким методам относятся ацетатный метод и метод воздействия борной кислоты на низшие бораты (2). Применяя эти методы для синтеза боратов цинка, нам удалось получить новое, в литературе еще не описанное соединение — трицинкадекаборат $\text{Zn}_3\text{B}_{10}\text{O}_{18} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.

По ацетатному способу трицинкадекаборат получается, если к теплому, насыщенному раствору борной кислоты добавляют раствор ацетата цинка. Протекает обратимая реакция.



При нагревании раствора уксусная кислота улетучивается, равновесие смещается вправо и из раствора кристаллизуется трицинкадекаборат в виде тонких призматических кристаллов.

Такой же борат получается, если низшие бораты цинка, получаемые в обменной реакции между растворами соли цинка и буры, растворить в теплом насыщенном растворе борной кислоты. Получается пересыщенный по отношению к трицинкадекаборату раствор, из которого борат постепенно кристаллизуется.

Опытами было установлено, что трицинкадекаборат получается в виде примеси к дицинкагексаборату, когда проводят синтез последнего даже в присутствии сравнительно небольшого количества свободной борной кислоты, если в качестве соли цинка брать ацетат цинка. Так, при взаимодействии 3,81 г буры (0,01 м), 2,3 г ацетата цинка (0,01 м) и 3,1 г борной кислоты (0,05 м) при общем объеме раствора в 200 мл, получается смесь дицинкагексабората и трицинкадекабората. Эти вещества сосуществовали в растворе в течение года, при чем за это время оба бората образовали очень хорошо развитые кристаллы, величиной до 0,3—0,5 мм. Охарактеризовать трицинкадекаборат кристаллографически пока еще полностью не удалось только из-за того, что кристаллы очень тонкие.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез трицинкадекабората

1-й способ. В колбе смешиваются растворы, содержащие 3,81 г буры (0,01 м) и 2,88 г сульфата цинка (0,01 м). При этом выпадает белый аморфный осадок, в котором отношение $\frac{B_2O_3}{ZnO} = 0,75$. Осадок отделяют от маточного раствора

фильтрованием и в влажном виде вносят небольшими порциями при постоянном энергичном перемешивании в предварительно приготовленный насыщенный при 30° раствор борной кислоты. Вначале осадок легко растворяется. Растворение продолжают до тех пор, пока часть аморфного осадка не остается нерастворенной в виде небольшой опалесценции. Из полученного раствора через несколько часов начинается кристаллизация трицинкадекабората, которая заканчивается в течение 5—6 часов. Получается мелкокристаллический препарат, который отделяют фильтрованием, промывают очень небольшими количествами теплой воды, хорошо отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат на воздухе.

2-й способ. В колбу емкостью в 250 мл наливают 100 мл воды и при нагревании до 30° растворяют 6,6 г ацетата цинка (0,03 м) и 9,3 г борной кислоты (0,15 м). Колбу с прозрачным раствором ставят на эксцентрическую качалку при постоянном перемешивании и нагревании до 30°. Как и в вышеописанном случае, кристаллизация начинается через 1—3 часа и заканчивается в течение 5—6 часов. Кристаллический продукт реакции отделяют, промывают и сушат, как выше указано.

Анализ полученного нового соединения проводился аналогично анализу пентабората калия-цинка (см. стр. 74).

Результаты анализов некоторых препаратов представлены в таблице 1.

Состав препаратов трицикдекабората

	ZnO	B ₂ O ₃	H ₂ O	Сумма
Препарат 1	28,86	40,69	30,02	99,57
„ 2	28,83	41,32	30,07	100,22
„ 3	28,96	41,03	29,91	99,90
„ 4	28,73	41,43	29,84	100,00
Zn ₃ B ₁₀ O ₁₈ · 14 H ₂ O	28,91	41,24	29,85	100,00

В воде борат медленно гидролизуеться и превращается в дицикгексаборат. В растворах борной кислоты практически не гидролизуеться. Растворимость бората при 25° в 3% растворе борной кислоты — 0,83 г/л, а в 5% растворе — 1,68 г/л.

Трицикдекаборат остается без изменения при нагревании до 55°. Повышая температуру до 60°, теряется одна молекула воды. В интервале 70°—120° теряются следующие 11 молекул воды. Последние две молекулы уходят медленно нагреванием до 300°.

ВЫВОДЫ

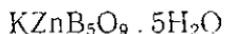
1. Получено новое соединение — трицикдекаборат.
2. Определены некоторые свойства этого бората: отношение к воде и растворам борной кислоты и кривая нагревания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. К. Путьинь и А. Ф. Иевинш, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак. III, 41 (1956).
2. А. Д. Кешан, Синтез боратов в водном растворе и их исследование, Изд. АН Латв. ССР, Рига, 1955.

Я. К. Пугинь и А. Ф. Иевиньш

ПЕНТАБОРАТ КАЛИЯ-ЦИНКА



Недавно мы сообщили о дицинкагексаборате (1) — одном из продуктов реакции двойного обмена между растворами солей цинка и буры. Повторяя эти опыты, но беря вместо буры тетраборат калия, в кристаллическом продукте реакции помимо кристаллов дицинкагексабората обнаружены и кристаллы другой формы и состава. Анализ такого препарата указал на присутствие в нем калия, а содержание ZnO и B_2O_3 также отличалось от содержания этих компонентов в чистом дицинкагексаборате. Это дало указание на присутствие другого бората цинка, содержащего калий.

Изменяя отношение исходных солей в сторону увеличения количеств тетрабората калия, удалось получить новое, в литературе еще неописанное соединение — пентагидрат пентабората калия-цинка — $\text{KZnB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, по составу аналогичное с боронатрокальцитом, уже давно известным минералом (2).

Опытами установлено, что для синтеза пентабората калия-цинка наилучшими молярными отношениями исходных веществ — сульфата цинка и тетрабората калия — являются 1:3—5. Избыток тетрабората необходим для поддержания постоянного значения $\text{pH} \sim 8,5$ и достаточно высокого содержания борат-ионов в растворе.

Выпавший при сливании растворов белый аморфный осадок в течение нескольких дней кристаллизуется, образуя тонкие призмы пентабората калия-цинка. Необходимо ввести в раствор немного заранее полученных кристаллов в качестве затравки. Если затравка не добавляется, процесс кристаллизации иногда задерживается на несколько дней и даже недель. Это, повидимому, объясняется трудностью возникновения центров кристаллизации из-за достаточно сложного строения боратного аниона. Для ускорения кристаллизации рекомендуется также вести синтез при постоянном перемешивании раствора и умеренном нагревании до 40—50°.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В коническую колбу на 250 мл вливают 100 мл раствора, содержащего 10 г (0,032 м) тетрабората калия, и к нему добавляют при энергичном перемешивании 5 мл раствора, содержащего 2 г (0,007 м) сульфата цинка. Выпадает белый аморфный осадок. Колба с раствором и осадком ставится на эксцентрическую качалку, добавляется немного кристаллов пентабората калия-цинка в качестве затравки и при постоянном перемешивании и нагревании до 40° проводится кристаллизация. Уже на второй день весь осадок закристаллизовывается. Кристаллы бората отделяют от маточника фильтрованием, промывают небольшими количествами холодной воды и сушат на воздухе.

Для определения состава аморфного осадка небольшая часть его отделяется фильтрованием, промывается небольшими количествами этилового спирта и сушится на воздухе между листами фильтровальной бумаги. Для анализа отбирается также часть фильтрата.

Анализ полученного кристаллического соединения, аморфного осадка и жидких фаз производится следующим образом.

K_2O определяется гравиметрически в виде тетрафенилборкалия по методу Колера (3) после растворения навески препарата в 0,1-н. соляной кислоте.

ZnO определяется титрованием навески препарата, растворенной в аммиачном буферном растворе, 0,02-н. трилоном Б в присутствии индикатора эриохрома черного Т (4).

B_2O_3 определяется титрованием навески препарата 0,2-н. $NaOH$, применяя инвертированный сахар в присутствии крезол-красного. Для устранения мешающего действия цинка, последний осаждается в титруемом растворе добавлением избытка ферроцианида калия (1).

H_2O определяется прокаливанием бората ~ 10 мин. при температуре красного каления.

Результаты проведенных анализов, показывающие изменение состава жидкой и твердой фаз при синтезе пентабората калия-цинка, приведены в табл. 1.

По данным таблицы видно, что после выпадения аморфного осадка в растворе остается $\sim 3\%$ от общего содержания цинка, а количества калия и бора в жидкой фазе уменьшаются соответственно лишь на 5 и 10%. Такие относительно высокие концентрации реагирующих компонентов необходимы для более быстрой перекристаллизации.

Для выявления существующих гидратных форм пентабората калия-цинка, производилось обезвоживание препарата нагре-

Изменение состава жидкой и твердой фаз при синтезе пентабората калия-цинка

№ п/п	Характеристика жидкой фазы				Характеристика твердой фазы					Примечания
	Содержание в %				В ₂ O ₃ K ₂ O + ZnO	Состав в %				
	K ₂ O	ZnO	B ₂ O ₃	SO ₃		K ₂ O	ZnO	B ₂ O ₃	H ₂ O	
1	3,08	0,57	4,56	0,56	—	—	—	—	—	Состав жидкой фазы после смешения реагирующих растворов, если бы не выпал осадок
2	2,96	0,02	4,03	0,56	0,93	8,55	35,37	34,08	22,00	Анализ произведен после выпадения осадка
3	2,76	0,002	2,83	0,56	1,67	12,02	20,68	44,30	23,07	Анализ произведен после полной перекристаллизации осадка
	—	—	—	—	1,67	11,99	20,72	44,34	22,95	Теоретический состав пентабората калия-цинка KZnB ₅ O ₉ · 5H ₂ O

ванием в закрытой тигельной печи. Температура поднималась скачками по 5—20° и при каждой температуре нагревание продолжалось до постоянного веса препарата. По данным обезвоживания установлено, что пентагидрат пентабората калия-цинка не теряет воду при нагревании до 65°. Однако, повышая температуру до 80°, сравнительно быстро теряются 2 молекулы воды. Оставшийся тригидрат при комнатной температуре легко и полностью присоединяет воду обратно. Повышая температуру до 160—170°, уходят еще 2 молекулы воды. Моногидрат уже не присоединяет потерянные молекулы воды и лишь незначительно гигроскопичен. Моногидрат обезвоживается постепенно нагреванием до 300°.

Чтобы обнаружить изменения, происходящие при нагревании бората при более высоких температурах, были сняты простая и дифференциальная термограммы (рис. 1).

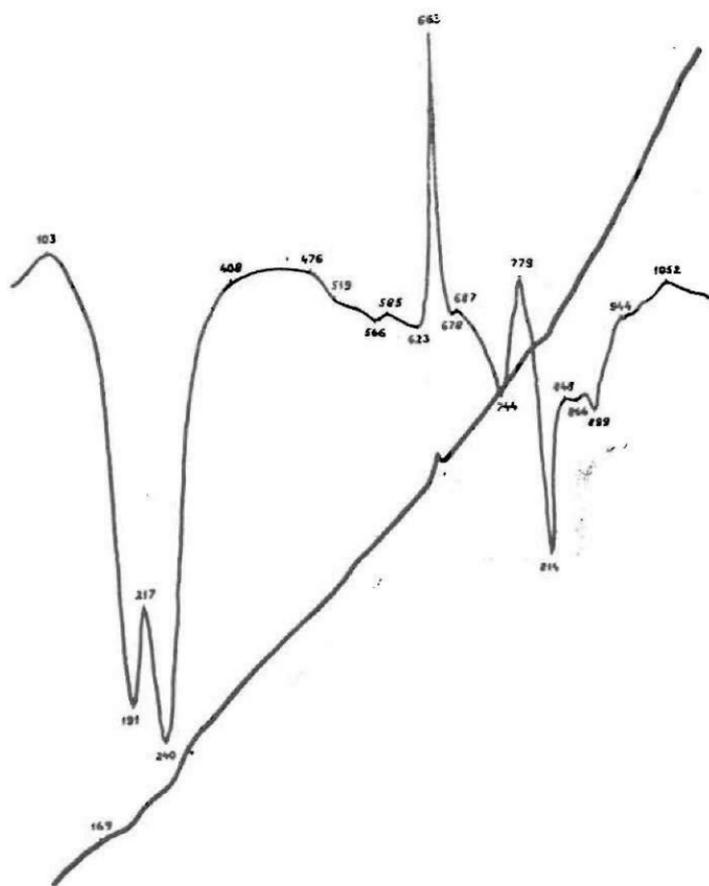


Рис. 1. Простая и дифференциальная термограммы пентабората калия-цинка.

На термограммах видны два эндотермических эффекта процессов обезвоживания в интервалах 103—191° и 217—240°, отвечающие уходу первых двух пар молекул воды. Уход последней молекулы воды вызывает лишь более пологий подъем дифференциальной кривой в температурном интервале 240—408°. При 623—663° наблюдается хорошо выраженный экзотермический эффект кристаллизации обезвоженного препарата («боратовая перегруппировка») (2). Дальнейшие эндотермические эффекты пока трудно интерпретировать. Они, повидимому,

отвечают процессам разложения бората на более простые и их плавления.

В воде пентаборат калия-цинка сравнительно медленно гидролизуется, что подтверждается следующим опытом. 0,5 г бората в 100 мг воды перемешивалось в колбочке на наклонном вращающемся круге. По истечении двух дней внешняя кристаллическая форма осталась без изменений. Через 12 дней грани кристаллов уже были корродированы, но даже после 40 дней сохранились еще контуры кристаллов. Только через 3 месяца все кристаллы были полностью разрушены, и под микроскопом наблюдались лишь аморфные продукты гидролиза.

В растворах борной кислоты борат разлагается быстрее. Через несколько дней образовались аморфные продукты, которые, реагируя с борной кислотой, превращались в дицинкагексаборат.

Растворимость бората в маточном растворе составляет примерно 0,1 г/л.

Пентаборат калия-цинка легко растворяется в минеральных кислотах, щелочах и в водном растворе аммиака.

Удельный вес пентагидрата пентабората калия-цинка, определенный пикнометрически в бромбензоле при отсасывании воздуха, при 25° С равен 2,31 г/см³. Обезвоженный при 430° препарат при тех же условиях имеет удельный вес 2,84 г/см³.

В заключение авторы выражают благодарность А. Я. Вайваду за снятие термограмм.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод синтеза нового соединения — пентагидрата пентабората калия-цинка.

2. Исследованы изменения состава жидкой и твердой фаз при синтезе пентабората калия-цинка.

3. Установлены некоторые свойства нового соединения: изменения бората при нагревании, отношение к воде и растворам борной кислоты, удельный вес кристаллического и обезвоженного препарата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. К. Путнинь, А. Ф. Невиньш, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., III, 41 (1956).
2. А. В. Николаев, Физико-химическое изучение природных боратов, Изд. АН СССР, М., 1947.
3. М. Kohler, Z. anal. Chem., 138, 9 (1953).
4. Р. Пришибил, Комплексоны в химическом анализе, Изд. ИЛ, М., 1955.

Я. К. Путнинь и А. Ф. Исвиныш

ДОДЕКАБОРАТЫ АММОНИЯ-ЦИНКА И КАЛИЯ-КАДМИЯ



Систематические исследования в области синтеза боратов в водном растворе за последние годы показали весьма большую тенденцию полиборных кислот к образованию солей двойного типа. Получены додекабораты марганца и кобальта, октобораты кальция, стронция и бария, гексабораты магния (1), в состав которых помимо тяжелого или щелочно-земельного металла входят также одновалентные катионы калия или аммония. Некоторые бораты двойного типа встречаются и в природе (2).

О двойных боратах цинка и кадмия литературных сведений нет.

Двойной борат — $(\text{NH}_4)_2\text{ZnB}_{12}\text{O}_{20} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — впервые получен дипломантом Рудзитисом.

Мы получили додекаборат аммония-цинка по немного измененному методу Рудзитиса при взаимодействии водных растворов сульфата цинка, тетрабората аммония и борной кислоты, беря эти исходные вещества в молярных отношениях 1 : 5 : 20 (рН реакционной смеси около 6,5). В результате обменной реакции выпадает белый аморфный осадок. Микроскопические исследования показывают, что обычно на второй день в аморфном осадке появляются кристаллы характерной формы. Количество кристаллов постепенно увеличивается, и через 7—10 дней весь аморфный осадок переходит в кристаллический. Как и при синтезах других боратов, перемешивание реакционной смеси и умеренное нагревание ускоряют кристаллизацию. Опытами установлено, что лучше всего осуществить синтез в более концентрированных растворах.

При значительном изменении вышеуказанных молярных отношений получается смесь боратов цинка. Так, если увеличить относительные количества сульфата цинка или борной кислоты, то совместно с додекаборатом кристаллизуется и

дицинкагексаборат (3), но, увеличивая количества тетрабората аммония, аморфный осадок совсем не выпадает, так как образуются хорошо растворимые аммиакаты. Меняя соотношения исходных веществ, в кристаллическом продукте реакции иногда видны и кристаллы другой формы, но выделить и определить их состав пока не удалось.

Чтобы получить более крупные кристаллы, желателно проводить кристаллизацию медленнее. Для этого удобнее брать исходные вещества — сульфат цинка, тетраборат аммония и борную кислоту — в молярных отношениях 3 : 5 : 2. Тогда выпадает очень много аморфного осадка, в котором через 1—2 недели вырастают монокристаллы додекабората аммония-цинка, величиной в 0,1—0,2 мм, пригодные для кристаллографических и рентгенографических исследований.

Аналогично нам удалось получить и додекаборат калия-кадмия — $K_2CdV_{12}O_{20} \cdot 10H_2O$. Исходные вещества — сульфат кадмия, тетрабората калия и борную кислоту — следует брать в молярных отношениях 1 : 4 : 5 : 9. Кристаллизация аморфного осадка, вынавшего при смешении растворов исходных веществ, протекает аналогично кристаллизации додекабората аммония-цинка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Додекаборат аммония-цинка. В коническую колбу емкостью в 250 мл наливают 90 мл раствора, содержащего 6,6 г тетрабората аммония (0,025 м) и 6,2 г борной кислоты (0,1 м). К этому раствору добавляют 10 мл раствора, содержащего 1,45 г сульфата цинка (0,005 м). Оба раствора готовят при нагревании. Колбу с выпавшим осадком ставят на эксцентрическую качалку и снизу подогревают до 40°. При постоянном перемешивании кристаллизация аморфного осадка заканчивается в 1—2 дня. Таким образом получается чистый мелкокристаллический додекаборат. Кристаллы отделяют фильтрованием, промывают очень небольшим количеством воды и сушат на воздухе.

Додекаборат калия-кадмия. В коническую колбу емкостью в 250 мл наливают 100 мл раствора, содержащего 13,6 г тетрабората калия (0,045 м) и 5,5 г борной кислоты (0,09 м) и к этому раствору добавляют 5 мл раствора, содержащего 2,6 г сульфата кадмия (0,01 м). Растворы готовят при нагревании. Колбу ставят на эксцентрическую качалку и при подогревании до 50° и постоянном перемешивании проводят

декабората калия-кадмия. Кристаллы отделяют, промывают небольшими количествами воды и сушат на воздухе.

Анализ полученных соединений производился следующим образом.

ZnO и CdO определялись титрованием раствором трилона Б в присутствии эриохромчерного Т (4).

K₂O определено в виде тетрафенилбората калия по методу Колера (5). Присутствующие в растворе ионы цинка и кадмия по данным Спореча и Вильямса (6) определению калия не мешают.

(NH₄)₂O определялась отгонкой аммиака в 2% раствор H₃BO₃ и титрованием его 0,1-н. раствором HCl в присутствии метилоранжевого (7).

B₂O₃ определялась титрованием 0,2-н. раствором NaOH, применяя инвертированный сахар в присутствии крезолкрасного. Мешающее действие ионов цинка и кадмия устранялось добавлением ферроцианида калия в небольшом избытке.

H₂O определялась косвенным методом по потере веса при прокаливании препарата с учетом количеств аммиака и части борной кислоты, уходящих совместно с водой.

Результаты анализов приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1
Состав препаратов додекабората аммония-цинка

	(NH ₄) ₂ O %	ZnO %	B ₂ O ₃ %	H ₂ O %	Сумма %
Препарат 1	6,97	11,20	56,97	24,69	99,83
„ 2	7,09	11,09	56,99	24,75	99,92
„ 3	7,03	11,22	57,03	24,63	99,91
(NH ₄) ₂ ZnB ₁₂ O ₂₀ · 10H ₂ O	7,12	11,13	57,11	24,64	100,00

Таблица 2
Состав препаратов додекабората калия-кадмия

	K ₂ O %	CdO %	B ₂ O ₃ %	H ₂ O %	Сумма %
Препарат 1	11,63	15,86	50,42	22,01	99,92
„ 2	11,41	15,60	51,00	22,03	100,04
„ 3	11,45	15,59	50,71	22,10	99,85
K ₂ CdB ₁₂ O ₂₀ · 10H ₂ O . . .	11,58	15,65	50,91	21,96	100,00

Для выявления существующих гидратных форм обоих додекаборатов производилось их обезвоживание нагреванием в закрытой тигельной печи, повышая температуру скачками по 5—20%. При каждой температуре нагревание продолжалось до постоянного веса препарата. По потере веса препаратов (а также анализа прокаленного остатка в случае додекабората аммония-цинка) было обнаружено, что додекаборат аммония-цинка до 70° термически устойчив. Однако дальнейшее нагревание до 100° приводит к потере 5 молекул воды. Оставшийся пентагидрат при нагревании до 140° не изменяется. При повышении температуры до 150° уходят еще 4 молекулы воды. Одновременно начинается выделение аммиака. Последняя молекула воды, повидимому, связана прочнее и уходит лишь при 200°. Аммиак полностью теряется при нагревании выше 300°.

Примерно такой же ход обезвоживания додекабората калия-кадмия. Обезвоживание начинается выше 90°, когда уходит 5 молекул воды. Образовавшийся пентагидрат существует в узком температурном интервале — 95—105°. Следующие 4 молекулы теряются при температурах 105—170°, а последняя молекула уходит при нагревании выше 300°.

Удельные веса, определенные пикнометрически в толуоле при отсасывании воздуха при 25°, для $(\text{NH}_4)_2\text{ZnB}_{12}\text{O}_{20}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — 1,90 г/см³, а для $\text{K}_2\text{CdB}_{12}\text{O}_{20}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — 2,13 г/см³.

Додекаборат аммония-цинка по отношению к воде является сравнительно непрочным соединением. Проследя под микроскопом воздействие воды на борат, видно, что уже через несколько минут кристаллы корродируются и в растворе заметны аморфные хлопья продуктов гидролиза. Через неделю кристаллы додекабората аммония-цинка полностью исчезают, но среди аморфных продуктов гидролиза видны характерные кристаллы дицинкагексабората — с увеличением в растворе концентрации борной кислоты создаются благоприятные условия для кристаллизации дицинкагексабората, так как это соединение может существовать в сравнительно слабо концентрированных растворах борной кислоты (3). Процесс превращения додекабората аммония-цинка в дицинкагексаборат ускоряется, если вместо воды брать растворы борной кислоты и осуществить это превращение при умеренном нагревании до 50—60°.

Додекаборат калия-кадмия еще легче разлагается как в воде, так и в растворах борной кислоты. В 3% растворе борной кислоты додекаборат калия-кадмия превращается в тетраборат кадмия.

Учитывая выше указанное превращение, нельзя определить растворимость этих додекаборатов ни в воде, ни в растворах борной кислоты.

Для кристаллографических и рентгенографических исследований были взяты монокристаллы, величиной 0,1—0,2 мм. Габитусы кристаллов и выбор осей показаны на рис. 1.

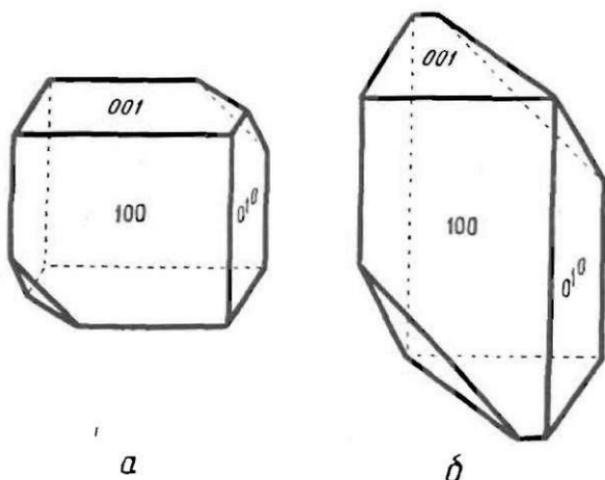


Рис. 1. Кристаллы додекаборатов калия-кадмия (а) и аммония-цинка (б).

Микроскопом были измерены приблизительные значения углов между выбранными осями.

Для определения параметров элементарных ячеек кристаллов железным и медным излучениями были сняты рентгенограммы вращения вокруг (100), (010) и (001). Из расстояний между слоевыми линиями вычислены периоды идентичности (8), объем элементарных ячеек (9) и число молекул в элементарной ячейке (8). Результаты этих вычислений даны в табл. 3.

Таблица 3

Характеристика элементарных ячеек додекаборатов аммония-цинка и калия-кадмия

Вещество	Параметры элементарной ячейки						Объем элементарной ячейки Å ³	Число молекул в элементарной ячейке
	a Å	b Å	c Å	α	β	γ		
(NH ₄) ₂ ZnB ₁₂ O ₂₀ · 10H ₂ O	12,95	7,87	7,62	88°	124°	102°	626,6	0,98 ≈ 1
K ₂ CdB ₁₂ O ₂₀ · 10H ₂ O	12,91	7,92	7,65	88,5°	123°	102°	638,0	0,997 ≈ 1

Аналогичный состав, одинаковые изменения при нагревании и табитусы кристаллов, одинаковые (в пределах ошибки измерений) параметры элементарных ячеек указывают, что додекабораты аммония-цинка и калия-кадмия являются, по видимому, изоморфными соединениями. Такой вывод допустим и теоретически, поскольку ионные радиусы цинка ($0,83 \text{ \AA}$) и кадмия ($1,03 \text{ \AA}$), а также аммония ($1,43 \text{ \AA}$) и калия ($1,33 \text{ \AA}$) сравнительно близки (10) и удельный объем этих ионов относительно небольшой по сравнению с объемом элементарной ячейки.

ВЫВОДЫ

1. Получено новое соединение — додекаборат калия-кадмия.
2. Разработаны методы синтеза додекабората калия-кадмия и аммония-цинка в виде достаточно крупных монокристаллов, пригодных для кристаллографических и рентгенографических исследований.
3. Изучены некоторые свойства обоих соединений: изменения при нагревании, отношение к воде и растворам борной кислоты, удельные веса и дана краткая кристаллографическая и рентгенографическая характеристика.
4. Высказано предположение об изоморфизме этих соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Кешан. Синтез боратов в водном растворе и их исследование, Изд. АН Латв. ССР, Рига, 1955.
2. А. В. Николаев. Физико-химическое изучение природных боратов, Изд. АН СССР, М., 1947.
3. Я. К. Путьинь, А. Ф. Невиньш. Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., III, 41 (1956).
4. Р. Пришибил. Комплексоны в химическом анализе. Изд. ИЛ, М., 1955.
5. M. Kohler, Z. anal. Chem., 138, 9 (1953)
6. K. Sporek, A. F. Williams, Analyst, 80, 347 (1955)
7. И. М. Кольгоф, В. А. Стенгер. Объемный анализ, т. II, Госхимиздат, М.-Л., 1952.
8. А. Ф. Невиньш и Я. К. Озол. Прецизионное определение параметров элементарной ячейки кристаллов асимметрическим методом, Изд. АН Латв. ССР, Рига, 1956.
9. R. Kohlhaas, H. Otto, Röntgenstrukturanalyse von Kristallen, Akademie-Verlag, Berlin, 1955.
10. Б. В. Некрасов. Курс общей химии, Госхимиздат, М.-Л. 1952.

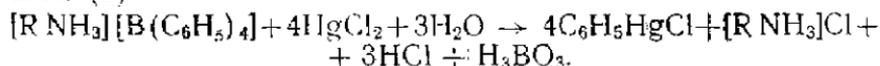
Э. Ю. Янсон и А. Ф. Иевиньш

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕТРАФЕНИЛБОРНАТРИЯ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

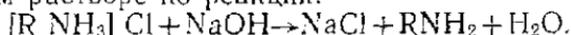
II

ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

В нашем предыдущем сообщении (1) описан способ объемного определения алифатических аминов после осаждения тетрафенилборатом натрия. По данному способу осадок тетрафенилбората амина фильтруют, промывают и потом растворяют в ацетоне. К ацетонному раствору добавляют раствор хлорида ртути. Тетрафенилборат разлагается по следующему уравнению: (2)



Чтобы данная реакция протекала количественно, раствор подщелачивают 0,1 н NaOH. Потом избыток HgCl₂ связывают иодидом калия и кипячением удаляют амин, образовавшийся в щелочном растворе по реакции:



Чтобы устранить эффект поглощения CO₂ из воздуха щелочным раствором, после кипячения добавляют 0,1 н HCl до кислой реакции (индикатор метилкрасный), вскипятят и избыток соляной кислоты нейтрализуют 0,1 н раствором NaOH.

Количества амина в мг рассчитают по формуле

$$q = F (V_{NaOH} \cdot f_{NaOH} - V_{HCl} \cdot f_{HCl})$$

F — фактор пересчета,

V_{NaOH}, V_{HCl} — затраченные объемы 0,1 н щелочи и кислоты,
 f_{NaOH}, f_{HCl} — факторы этих растворов.

В настоящей статье изложены результаты применения данного метода определения к ароматическим аминам, пиридину и хинолину.

В случае определения ароматических аминов так же, как это было в случае алифатических аминов, большую роль играет растворимость тетрафенилборатов аминов в воде. Если растворимость слишком большая и не позволяет количественно

выделить амин в виде тетрафенилбората, определение амина невозможно. Поэтому сперва мы определили растворимость некоторых тетрафенилборатов ароматических аминов в воде. Методика определения растворимости дана в нашем предыдущем сообщении (1), результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Растворимость в воде при 25° С мг/100 мл

№	Название основания	Растворимость считан на	
		тетрафенилборат	основание
1	Анилин	31	7,0
2	N-метиланилин	11	2,7
3	N-этиланилин	6	1,6
4	N, N-диметиланилин	2	0,5
5	N, N-диэтиланилин	не удалось определить данным методом	
6	α -нафтиламин	19	5,9
7	β -нафтиламин	16	5,0
8	о-толуидин	23	5,9
9	м-толуидин	24	6,1
10	п-толуидин	8	2,0
11	о-фенилендиамин	>160	>40
12	м-фенилендиамин	96	24,4
13	п-фенилендиамин	107	27,0
14	Пиридин	6	1,1
15	Хинолин	не удалось определить данным методом	

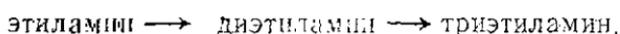
Сопоставляя данные табл. 1 с данными растворимости тетрафенилборатов алифатических аминов (1), можно отметить, что здесь мы имеем дело с так наз. эффектом утяжеления, впервые обнаруженным Фейглем (3). Эффект утяжеления проявляется в том, что с увеличением молекулярного веса реактива уменьшается растворимость осадка, образованного данным реактивом. В нашем случае с увеличением молекулярного веса аминов растворимость их тетрафенилборатов одного гомологического ряда в воде действительно уменьшается.

Яцимирский анализировал эффект утяжеления с термодинамической точки зрения (4). Он показал, что введение в молекулу гидрофобных групп ($-\text{CH}_2-$, C_6H_5- , C_{10}H_7- и др.) уменьшает возможность гидратации, тем самым свободную энергию гидратации и растворимость осадка. В нашем случае это хорошо видно при увеличении углеводородных радикалов аминов, например, растворимость тетрафенилборатов уменьшается в ряду: метиламин \rightarrow этиламин \rightarrow пропиламин \rightarrow бутиламин, а также: анилин \rightarrow толуидины и т. д.

С другой стороны, Яцимирский показал, что введение сильно

электроотрицательных или электроположительных групп создает дополнительные центры гидратации, увеличивает свободную энергию гидратации и тем самым растворимость осадка. Этим объясняется большая растворимость тетрафенилборатов фенилендиаминов. Сульфаниловая кислота и о-нитроанилин совсем не дают осадка с тетрафенилборатом натрия, а м-аминофенол и п-хлоранилин, хотя и дают осадок, но при разбавлении водой он полностью растворяется.

Переходя от первичных к третичным аминам, тоже наблюдается уменьшение растворимости тетрафенилборатов, напр. в ряду:



Как отмечено в литературе (5), центром гидратации одновалентного катиона солей органических замещенных аммониевых оснований, является азот. В случае солей первичных аминов, комплексный катион $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} - \text{N} - \text{R}_1 \\ | \\ \text{H} \end{array} \right]^+$ содержит в качестве адденда один углеводородный радикал. В случае солей вторичных аминов катион $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} - \text{N} - \text{R}_2 \\ | \\ \text{H} - \text{R}_1 \end{array} \right]^+$ содержит два углеводородных радикала и, наконец, в случае солей третичных аминов $\left[\begin{array}{c} \text{R}_3 \\ | \\ \text{H} - \text{N} - \text{R}_2 \\ | \\ \text{H} - \text{R}_1 \end{array} \right]^+$ — три радикала. Углеводородные радикалы якобы блокируют центр гидратации от молекул воды, возможность гидратации уменьшается, поэтому уменьшается и растворимость осадка. Гетероциклические пиридин и хинолин близки к третичным аминам, поэтому растворимость их тетрафенилборатов тоже низка.

Попытки найти общую связь между способностью аминов к электролитической диссоциации и растворимостью их тетрафенилборатов не увенчались успехом. В качестве примера приведем метиламин и диэтиламин. Первый является очень слабым основанием ($pK = 9,30$), в то время как второй гораздо сильнее диссоциирует ($pK = 3,02$). Но растворимости их тетрафенилборатов почти одинаковы: 2,7 и 2,5 мг амина/100 мл. С другой стороны, анилин по константе диссоциации ($pK = 9,42$) мало отличается от диметиламина ($pK \approx 8,94$), но растворимости их тетрафенилборатов резко отличаются: 7,0 и 0,5 мг амина/100 мл.

Ход анализа при определении ароматических аминов ничем не отличается от описанного для определения алифатических аминов (1). Количества реактивов, необходимые для анализа, даны в табл. 2, а в табл. 3 обобщены результаты определений.

2. Переходя от первичных к третичным аминам, растворимость их тетрафенилборатов уменьшается.

3. Введение сильно электроотрицательных или электроположительных групп в молекулу амина увеличивает растворимость тетрафенилборатов.

4. К некоторым ароматическим аминам, а также к пиридину и хинолину с успехом применен способ объемного определения, разработанный для алифатических аминов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Янсон, А. Невиньш, Э. Губринисце, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак. IV, 9 (1957).
2. G. Wittig, G. Keicher, A. Rücheri, P. Raff, Lieb. Ann. 563, 117 (1949).
3. F. Feigl, Mikrochemie, 2, 186 (1924).
4. К. Б. Яцимирский, ЖАХ, 8, 314 (1953).
5. Л. М. Кульберг, И. С. Мустафин, Н. К. Кочетков, ДАН, 85, 1285 (1952).

Э. Янсон и А. Иевиньш

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕТРАФЕНИЛБОРНАТРИЯ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

III

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОВ ВЫСОКОЧАСТОТНЫМ ТИТРОВАНИЕМ

В последние годы в аналитической химии широко применяется индикация точки эквивалентности с помощью высокочастотного тока (1, 2, 3, 4). Высокочастотное титрование (в. ч. т.) в принципе представляет собой разновидность кондуктометрического титрования (3). Кондуктометрический метод с успехом использован для определения калия осаждением тетрафенилборатом натрия (5, 6). Методом высокочастотного титрования определен таллий, калий, рубидий и цезий (7, 8), осаждая их в виде тетрафенилборатов. Все это дало основание полагать, что амины тоже можно определять по методу в. ч. титрования тетрафенилборатом натрия. В настоящем сообщении изложены итоги работы в данном направлении.

Для высокочастотного титрования мы пользовались клещевой О. Решайне установкой Блека, описанной в (7). Раствор тетрафенилбората натрия готовился приблизительно 0,2 н. Очистка раствора от примесей производилась прибавлением свежесосажденного и хорошо промытого гидрата окиси алюминия с последующим фильтрованием. Титр определялся в. ч. т., используя в качестве стандарта 0,1 н раствор хлорида калия.

Для титрования брались слегка подкисленные (по отношению к метилкрасному) соляной или уксусной кислотой растворы аминов.

Для выбора рабочей частоты, были сняты кривые зависимости тока от концентрации тетрафенилбората натрия и ацетата триэтиламина при частотах 4, 14, 20 и 40 мгц. Как видно из рис. 1 и 2, наибольшую линейность данные кривые проявляют при частоте 14 мгц. Поэтому для работы была выбрана эта частота.

Определение аминов производилось, титруя раствор амина раствором тетрафенилбората натрия из микробюретки (точность $\pm 0,005$ мл). По данным изменения электропроводности

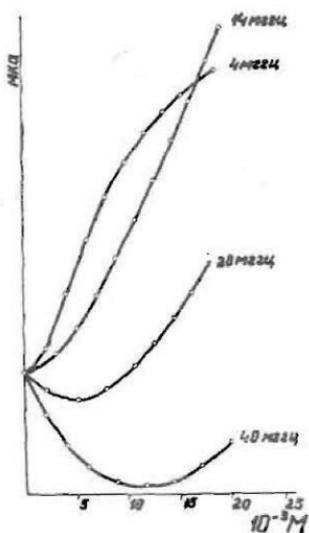


Рис. 1. Концентрационные кривые тетрафенилбората натрия.

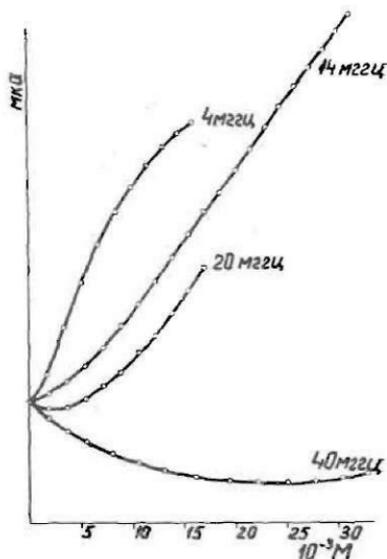


Рис. 2. Концентрационные кривые ацетата триэтиламина.

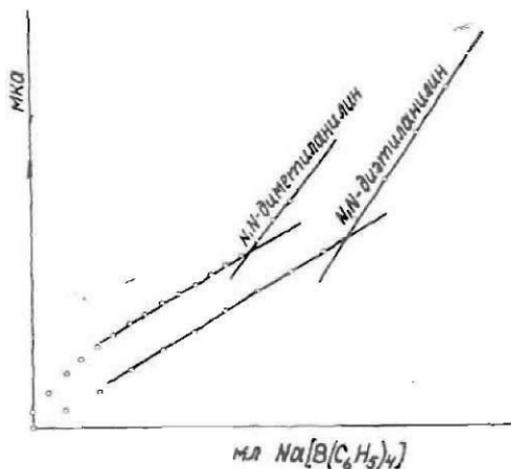
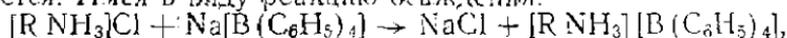


Рис. 3. Зависимость тока от добавленного количества $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$.

высокочастотного тока строились графики, пример которых дан в рис. 3.

Полученные кривые по своему характеру отличаются от кривых титрования Tl^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и NH_4^+ (7, 8), в случае

которых электропроводность до точки эквивалентности уменьшается. Имея в виду реакцию осаждения:



можно делать заключение, что присутствие иона натрия сильнее влияет на проводимость, чем наличие иона амила.

Тетрафенилбораты некоторых аминов (например триметиламина) склонны к образованию пересыщенных растворов. В таких случаях после добавления реактива необходимо выждать несколько минут до прекращения передвижения стрелки измерительного прибора.

Результаты определения аминов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Определение аминов высокочастотным титрованием

№	Амины	Найдено мг	Найдушно мг	Ошибка	
				мг	%
1	Диэтиламин	5,12	5,22	+0,10	+1,95
		10,23	10,09	-0,14	-1,37
		15,03	15,06	+0,03	+0,20
		20,14	20,33	+0,19	+0,94
2	Триэтиламин	10,19	10,31	+0,12	+1,18
		15,29	15,60	+0,31	+2,03
		20,02	19,95	-0,07	-0,35
		30,21	30,72	+0,51	+1,69
		40,04	39,90	-0,14	-0,35
3	N, N-диметиламин	5,10	5,28	+0,18	+3,58
		10,21	10,33	+0,12	+1,18
		15,31	15,11	-0,20	-1,36
		20,42	20,66	+0,24	+1,17
		30,17	30,31	+0,14	+0,46
		40,37	40,66	+0,29	+0,72
4	N, N-диэтиламин	10,32	10,68	+0,36	+3,49
		15,02	14,98	-0,04	-0,27
		20,18	19,99	-0,19	-0,94
		30,03	30,60	+0,57	+1,90
		40,35	40,90	+0,55	+1,36
5	Пиридин	10,30	10,74	+0,44	+4,27
		10,30	10,45	+0,15	+1,46
		15,24	15,26	+0,02	+0,13
		20,18	20,01	-0,17	-0,84
		30,06	30,08	+0,02	+0,07
		40,26	40,40	+0,04	+0,10
		40,36	39,70	-0,66	-1,64

Из таблицы видно, что при небольших количествах аминов (до 5—10 мг) получаются несколько завышенные результаты. Это объясняется тем, что при таких количествах амина титрование ведется в нелинейном участке кривых концентрации, что искажает результаты.

Добавление небольших количеств электролитов не мешает определению аминов. Но в случае больших количеств электролитов (напр. 150 мг CaCl_2) кривые титрования исчезают на фоне общей электропроводности.

Были сделаны и попытки использовать разницу хода кривых титрования аминов и калия для их совместного определения. Так, в случае 15 мг триэтиламина и 8 мг калия действительно были обнаружены 2 точки эквивалентности, но точность определения невелика. Для амина ошибка составляет — 2,7%, а для калия + 4,4%.

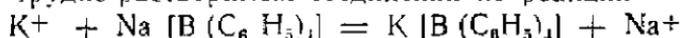
ЛИТЕРАТУРА

1. О. Л. Кипцан, В. А. Тепляков, ЖАХ, 8, 131 (1953)
2. В. А. Заринский, Д. Н. Кошкин, ЖАХ, 9, 29 (1954).
3. В. А. Заринский, Д. Н. Кошкин, ЖАХ, 10, 111 (1955).
4. В. А. Заринский, И. Р. Мандельберг, Зав. лаб. 22, 262 (1956).
5. P. Raff, W. Brotz, Z. anal. Chem. 133, 241 (1951)
6. G. Jander, A. Anke, Z. anal. Chem. 154, 8 (1957)
7. А. Вейс, А. Иевиньш, ЖАХ (печатается).
8. А. Вейс, А. Иевиньш. Учен. записки ЛГУ, Хим. фак. VI.

А. Р. Вейс и А. Ф. Иевиньш

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ, РУБИДИЯ, ЦЕЗИЯ И АММОНИЯ ВЫСОКОЧАСТОТНЫМ ТИТРОВАНИЕМ ТЕТРАФЕНИЛБОРАТОМ НАТРИЯ

Тетрафенилборат натрия нашел широкое применение для количественного определения калия, рубидия, цезия и аммония. (1, 2, 3, 4, 5). Разработан ряд весовых и объемных макро- и микрометодов. Яндер и Анке применили кондуктометрический метод для определения калия и аммония тетрафенилборатом натрия (4). В настоящей работе показана возможность использования метода высокочастотного титрования (в. ч. т.) для определения калия, аммония, рубидия и цезия. Метод основывается на образовании этими ионами с тетрафенилборатом натрия трудно-растворимых соединений по реакции



Аппаратура и методика работы. Для в. ч. т. мы использовали схему Блейка (6), улучшенную Реснайс, в кото-

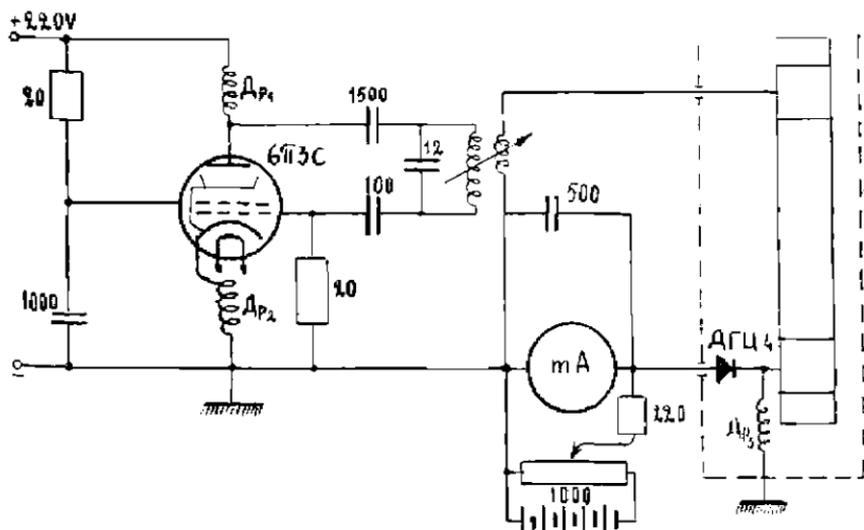


Рис. 1. Принципиальная схема высокочастотного титрования

рой измеряется сила высокочастотного тока, проходящего через ячейку титрования (рис. 1). Частота примененного высокочастотного тока была ~ 14 мгц. Титрование производилось в ячейке типа конденсатора емкостью 25—30 мл. Проходящий через ячейку высокочастотный ток выпрямлялся германиевой диодой (ДГЦ-4) и измерялся миллиамперметром.

Реагент добавлялся из полумикробюретки и отсчитывался с точностью до $\pm 0,005$ мл. Перемешивание растворов производилось механической мешалкой. Исследуемый раствор отмерялся пипеткой (или полумикробюреткой) и в ячейке разбавлялся дистиллированной водой до 25 мл. Точка эквивалентности определялась графически, откладывая на оси абсцисс количество добавленного раствора в мл, а на оси ординат показания миллиамперметра, 100 делений которого отвечало 0,5 мА, причем $R_{\text{сальв.}} = 150 \Omega$. Образец кривой титрования показан на рисунке 2.

Тетрафенилборат натрия синтезирован по (7). Для титрования применялся 0,2 молярный раствор, приготовленный как описано в работе (8). Титр его определен в. ч. т., используя в качестве стандарта 0,1 N раствор KCl.

Определение в. ч. т. ионов калия, рубидия, цезия и аммония в отсутствии других солей дает хорошо совпадающие результаты. При увеличении концентрации других солей в титруемом растворе, как это видно из данных таблицы 1, точность результатов снижается. Так, в присутствии хлоридов кальция и натрия ($K : Ca = 1 : 2$; $K : Na = 1 : 5$) общая концентрация раствора не должна быть выше 0,02 N. В присутствии сульфата магния ($K : Mg = 1 : 5$) титрование дает еще вполне приемлемые результаты при общей концентрации солей $\sim 0,05$ N. Определению мешают присутствие катионов, реагирующих с тетрафенилборатионом, как серебро, таллий (I), медь (I), торий, цезий (III) и ртуть (II) (9). Из органических соединений мешает ряд аминов, дающих также труднорастворимые соединения с тетрафенилборатионом (10). Присутствие уксусной кислоты в концентрации $\sim 0,05$ N не влияет на точность определений, однако присутствие соляной и серной кислот в 0,01 N концентрации уже мешает получению резко выраженных точек эквивалентности. Карбонат натрия в малых концентрациях ($\sim 0,01$ N) не мешает, но более высокие концентрации $> 0,02$ N уже резко снижают точность определения.

Проведено также определение калия в золе лиственных пород и в мелассе. К 10 г золы, высушенной при 150° в 100 миллилитровой колбе, добавлено воды до метки. Суспензия перемешивалась 10 мин. и фильтровалась. При определении калия

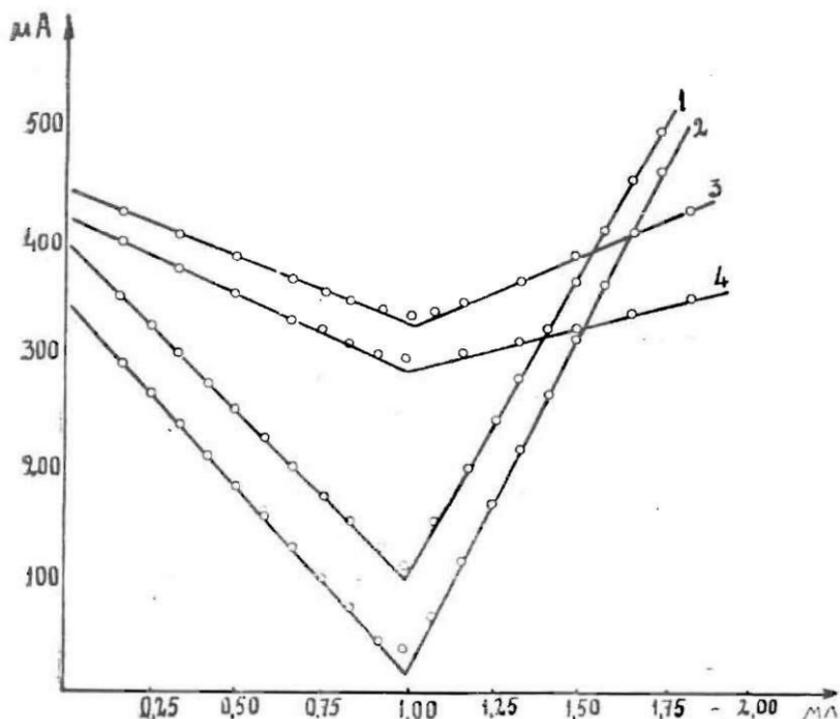


Рис. 2. Кривые титрования: 1) 2 мл 0,1N KCl; 2) 2мл 0,1N NH₄Cl; 3) 2мл 0,1N KCl + 4 мл 0,1N CaCl₂; 4) 2 мл 0,1N KCl + 10 мл 0,1N Mg SO₄.

Определение калия, рубидия и аммония Таблица 1

№ п/п	Мл 0,1 N раствора взятого вещества	Добавки	Взято мг К, Rb, Cs NH ₄	Найдено мг К, Rb, Cs NH ₄	Ошибки в мг	Ошибки в %
1.	1 мл KCl	—	3,9	3,9	—	—
2.	2 мл KCl	—	7,8	7,8	—	—
3.	2 мл KCl	1 мл 0,1N CaCl ₂	7,8	7,8	—	—
4.	2 мл KCl	2 мл 0,1N CaCl ₂	7,8	7,9	+0,1	1,28
5.	2 мл KCl	4 мл 0,1N CaCl ₂	7,8	8,0	+0,2	2,56
6.	2 мл KCl	1 мл 0,1N MgSO ₄	7,8	7,8	—	—
7.	2 мл KCl	2 мл 0,1N MgSO ₄	7,8	7,8	—	—
8.	2 мл KCl	4 мл 0,1N MgSO ₄	7,8	7,7	-0,1	0,64
9.	2 мл KCl	6 мл 0,1N MgSO ₄	7,8	7,8	—	—
10.	2 мл KCl	10 мл 0,1N MgSO ₄	7,8	7,9	+0,1	1,28
11.	1 мл KCl	2 мл 0 1N NaCl	3,9	3,9	—	—
12.	1 мл KCl	5 мл 0,1N NaCl	3,9	4,0	+0,1	2,56
13.	2 мл KCl	12 мл 0,1N CH ₃ COOH	7,8	7,7	-0,1	1,28
14.	2 мл KCl	3 мл 0,1N H ₂ SO ₄	7,8	7,7	-0,1	1,28
15.	2 мл KCl	3 мл 0,1N HCl	7,8	7,7	-0,1	1,28
16.	2 мл KCl	6 мл 0,1N Na ₂ CO ₃	7,8	7,8	—	—

№№ п/п	Мл 0,1 N раствора взятого вещества	Добавки	Взвго мг K, Rb, Cs NH ₄	Найдено мг K, Rb, Cs NH ₄	Ошибки в мг	Ошибки в %
17.	1 мл RbCl	—	8,5	—	—	—
18.	2 мл RbCl	—	17,0	16,9	-0,1	0,59
19.	2 мл RbCl	2 мл 0,1N CaCl ₂	17,0	17,1	+0,1	0,59
20.	2 мл RbCl	6 мл 0,1N MgSO ₄	17,0	17,0	—	—
21.	1 мл Cs ₂ SO ₄	—	13,3	13,3	—	—
22.	2 мл Cs ₂ SO ₄	—	26,6	26,6	—	—
23.	3 мл Cs ₂ SO ₄	—	39,9	39,6	-0,3	0,86
24.	2 мл Cs ₂ SO ₄	2 мл 0,1N CaCl ₂	26,6	27,0	+0,4	1,5
25.	1 мл Cs ₂ SO ₄	6 мл 0,1N MgSO ₄	13,3	13,4	+0,1	0,75
26.	1 мл NH ₄ Cl	—	1,8	1,8	—	—
27.	2 мл NH ₄ Cl	—	3,6	3,6	—	—
28.	3 мл NH ₄ Cl	—	5,4	5,4	—	—
29.	2 мл NH ₄ Cl	2 мл 0,1N CaCl ₂	3,6	3,5	-0,1	2,78
30.	2 мл NH ₄ Cl	6 мл 0,1N MgSO ₄	3,6	3,6	—	—

в мелассе около 2 г последней озялялись в платиновом тигле и полученная зола обрабатывалась подобно предыдущей. Полученные результаты показаны в таблице 2.

Таблица 2

Определение калия в золе и мелассе

№№ п/п	Вещество	Навесна в г	Найдено мг калия	%
1	Зола листовных пород	10	530	5,30
2	„ „ „ „ „ „	10	535	5,35
3	Меласса	2,1576	60,1	3,55
4	„	2,2081	70,1	3,95

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод определения калия, рубидия, цезия и аммония высокочастотным титрованием тетрафенилборатом натрия.

2. Присутствие солей, не реагирующих с тетрафенилборатом в известных концентрациях, не мешает определению.

3. Определение калия, рубидия, цезия и аммония в ч. т. возможно как в слабо кислой, так и в слабо щелочной среде.

4. Предлагаемый метод можно использовать и для определения калия в древесной золе и мяляссе.

ЛИТЕРАТУРА

1. *G. Wittig und P. Raff*, Lieb. Ann. 573, 195, 1951.
2. *G. Wittig*, Angew. Chem., 69, 231, 1950.
3. *W. Geilmann und Gebauhr*, Z. analyt. Chem., 139, 161, 1925.
4. *G. Jander, A. Anke*, Z. analyt. Chem., 154, 9, 1957.
5. *А. Ф. Невиньш и Э. Ю. Гудринице*, ЖАХ, 9, 270, 1954.
6. *G. G. Blake*, Australian I. Sci., 10, 80, 1947.
7. *А. Ф. Невиньш и Э. Ю. Гудринице*, ЖАХ, 11, 735, 1956.
8. *A. Veis и Я. Линаберг*, Учен. зап. Латв. гос. ун., XV, Хим. фак. V, 247, 1957.
9. *K. Sporek and A. F. Williams*, Analyst, 80, 354, 1955.
10. *Francis E. Crauce*, Anal. Chem., 28, 1794, 1956.

Л. Осипов, Ф. Ошис и И. Кимене

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АММИАКА

Иногда экономически выгодным методом получения водорода, как на это указано в литературе (1), и подтверждается практикой некоторых электроламповых и металлообрабатывающих заводов, является термическое разложение аммиака по уравнению:



Реакция (1) легче всего осуществима гетерогенным термическим катализом.

Термическое разложение аммиака, на поверхностях разных металлов, изучалась многими исследователями (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9).

Активность некоторых металлов, по Тенарду (10), выражается следующим рядом $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pt}$.

Разложение аммиака в присутствии железа, по Зиммербаху (11), происходит при температурах 750—800°. Дэвис и Олмстед температуру термической диссоциации аммиака для железа нашли 650°, а для меди 850° (12).

В качестве катализаторов упоминаются также окись кальция (13), глина (14, 15), окись кремния и др. (16).

Каталитический распад аммиака в присутствии железа связан с образованием нитрида железа (2, 4, 7, 8, 17).

Разложение аммиака, в присутствии железа, схематически можно представить так (2):



Образование нитридов протекает быстрее чем их разложение. Подобные процессы наблюдались и на других металлах (3), (5).

Цель данной работы исследовать, при динамических условиях газовой среды, термическую диссоциацию аммиака с легко доступными катализаторами и найти оптимальные условия его разложения.

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА РАБОТЫ

Общая схема установки для каталитического разложения аммиака представлена на рис. 1.

Катализатор помещался в трубчатую электропечь (1). Температура в печи поддерживалась с точностью $\pm 5^\circ$.

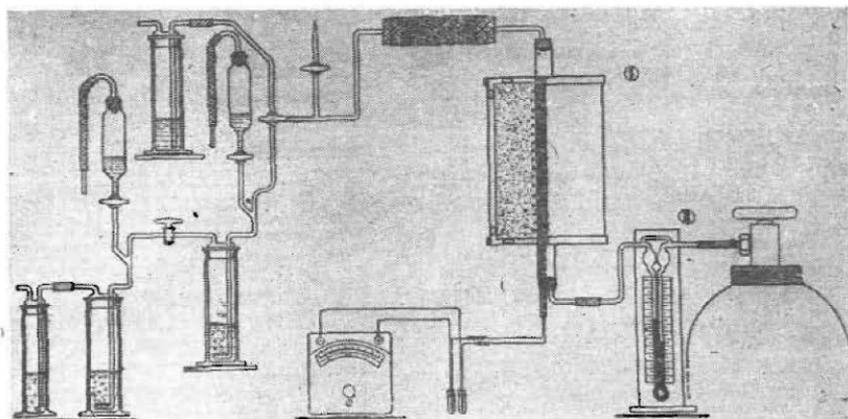


Рис. 1. Установка для каталитического разложения аммиака.

Аммиак в установку подавался из баллона. Количество его определялось показаниями реометра (2).

Остаток аммиака поглощался 0,1 н раствором серной кислоты. Избыток серной кислоты, в присутствии метилкрасного, оттитровался 0,1 н раствором едкого натра. Степень разложения аммиака подсчитывалась по общему и недиссоциированному количеству аммиака.

Высота слоя катализатора в печи была 18+20 см. Катализаторы, в начале опытов, по величине зерен подбирались одинаковые. Термическая стойкость кусков отдельных катализаторов, во время нагрева, была разная, поэтому поверхность соприкосновения газов с катализаторами во всех опытах не была одинаковой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проделаны следующими катализаторами: железной стружкой, ферросилицием, активированным ферросилицием, магнетитом, силикатным кирпичом, окисью магния и синтетически приготовленным катализатором, содержащим окислы калия, алюминия и железа.

Степень разложения аммиака, в зависимости от скорости газа и температуры при железосодержащих катализаторах, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Степень разложения (%) аммиака в присутствии железосодержащих катализаторов

Температура	Количество NH ₃ , г/час	Степень разложения при катализаторе			
		железная стружка	ферросилиций	активированный ферросилиций	магнетит
600	11,18	—	—	—	99,9
	11,92	—	—	—	99,8
700	4,67	91,0	81,2	99,0	99,9
	6,80	89,3	86,5	92,0	99,9
	11,18	91,1	78,4	78,5	99,8
	11,92	—	67,0	67,0	99,9
800	4,67	98,5	99,4	99,6	99,4
	6,80	99,2	99,0	99,4	99,5
	11,18	99,3	96,2	99,3	99,7
	11,92	—	94,9	99,6	99,8
900	4,67	98,5	99,9	—	—
	6,80	98,9	99,8	—	—
	11,18	99,2	99,9	—	—
	11,92	99,4	—	—	—

Железная стружка (С — 0,10%, Mn — 0,45%, Si — 0,26%, S — 0,036%, P — 0,041%) бралась из-под токарного станка. Обезжиривалась растворителем и высушивалась на воздухе. Перед употреблением нагревалась до 900° в токе аммиака два часа. Данные табл. 1 указывают на то, что при 800° и 900° разложение аммиака в присутствии железной стружки мало меняется от увеличения скорости газа. При 800° аммиак разлагается выше 99%.

Опыты были поставлены также с ферросилицием (Si — 15%) и активированным ферросилицием. Для активирования измельченный ферросилиций помещался в гель, полученный сливанием раствора, содержащего 316 г K₄Fe(CN)₆ с раствором 375 г Al(NO₃)₃·9H₂O. Гель вместе с зернами ферросилиция высушивался, измельчался, просеивался и нагревался до 900°, потом при 800° два часа пропускался газообразный аммиак.

Из данных табл. 1 видно, что ферросилиций при 700° менее активен, чем железные стружки. Разложение аммиака как в случае ферросилиция, так и активированного ферросилиция, при увеличении скорости газа значительно уменьшается (от 99,0% до 67,0%). Активирование ферросилиция окислами K_2O , Fe_2O_3 и Al_2O_3 мало понижает температуру разложения аммиака.

Для опытов применялся также уральский магнетит (72,4% Fe).

До употребления измельченный магнетит прокаливался в токе аммиака при 900° три часа. Магнетит восстанавливался до железа и приобретал пористую структуру. Значительное увеличение поверхности катализатора положительно отзывается на распад аммиака даже при 600°.

Таблица 2

Степень разложения (%) аммиака в присутствии силикатного кирпича и окиси магния

Температура °C	Количество NH_3 г/час	Степень разложения при катализаторе	
		силикатный кирпич	окись магния
700	4,67	97,0	93,1
	6,80	86,3	95,1
	11,18	73,4	95,0
	11,92	65,9	92,2
800	4,67	99,7	96,8
	6,80	99,7	96,2
	11,18	93,8	95,3
	11,92	93,4	93,8
900	4,67	—	99,9
	6,80	—	99,8
	11,18	—	98,8
	11,92	—	99,0

Из всех примененных железосодержащих катализаторов, как видно из табл. 1, самым активным является восстановленный магнетит. Количественное разложение аммиака, в случае применения магнетита, достигается уже при 600°.

Опыты ставились также с обыкновенным силикатным кирпичом. Кирпич измельчался и куски размером от 2 мм до 5 мм

помещались в печь. Крупинки кирпича подогревались до 600° и продувались аммиаком до удаления последних следов водяного пара.

В качестве катализатора применялась также окись магния, которая получалась обжигом магнезита.

Результаты разложения газообразного аммиака в присутствии катализаторов силикатного кирпича и окиси магния приводятся в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что степень разложения аммиака при 700°, в присутствии силикатного кирпича, больше (97,0%) чем при железной стружке (91,9%). Это в силу только при малой скорости газа. Увеличение скорости газа, т. е., сокращение продолжительности контакта газообразного аммиака с катализатором, значительно снижает степень разложения (от 97,0% при 4,67 г/час до 65,9% при 11,92 г/час). В меньшей мере это наблюдалось также при 800°. Выше 800° опыты с силикатным кирпичом не ставились в связи с разложением гидросиликатов, что вызывает выделение водяных паров.

Проводились также опыты с искусственно приготовленным катализатором. Для получения катализатора раствор, содержащий 316 г $K_4Fe(CN)_6$ сливался с раствором, содержащим 375 г $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. В полученный гель вводилась пемза с размером кусков от 2 до 5 мм, высушивалась и прокатывалась

Таблица 3

Степень разложения (%) аммиака в присутствии катализатора, содержащего K_2O , Al_2O_3 и Fe_2O_3

Температура, С°	Количество NH_3 , г/час	Степень разложения %
600	4,67	73,6
	6,80	47,5
	11,18	36,3
	11,92	34,4
700	4,67	99,4
	6,80	97,8
	11,18	95,1
	11,92	95,2
800	4,67	99,9
	6,80	99,9
	11,18	99,8
	11,92	99,8

до 600° с выдержкой два часа. Перед употреблением нагревалась два часа в токе газообразного аммиака при 800°. Результаты термического разложения аммиака в присутствии синтетического катализатора приведены в табл. 3.

Как видно из приведенной таблицы 3, синтетически приготовленный катализатор, при 700°, имеет хорошую активность и уступает, из примененных катализаторов, только магнетиту.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано термическое разложение газообразного аммиака при динамических условиях газовой фазы, в присутствии следующих катализаторов: железная стружка, ферросилиций, активированный ферросилиций, магнетит, силикатный кирпич, окись магния и синтетически приготовленного катализатора, содержащего окислы калия, железа и алюминия.

2. Из примененных катализаторов самым активным оказался восстановленный уральский магнетит. В присутствии магнетита газообразный аммиак количественно разлагается уже при 600°.

ЛИТЕРАТУРА

1. *F. Ullmann*, Enzyklopädie der technischen Chemie, Berlin, X, 1932, 415
2. *E. Winter*, Ztschr. physikal. Chem. (B) 13, 401 (1931)
3. *W. Frankenburger, A. Hodler*, Trans. Faraday Soc. 28, 229 (1932)
4. *W. Frankenburger*, Ztschr. Elektrochem. 39, 45, 97 (1933)
5. *E. Tiede, E. Hey*, Ber. 66, 85 (1933).
6. *K. Fischbek, J. Salzer*, Ztschr. Elektrochem. 41, 162 (1935)
7. *E. Lehrer*, Ztschr. Elektrochem. 36, 383 (1930)
8. *A. Mittasch, E. Kuss und O. Emert*, Ztschr. Elektrochem. 34, 829 (1928)
9. *G. M. Schwab*, Ztschr. physikal. Chem., 128, 161 (1927)
10. *L. J. Thénard*, Ann. Chim. 85, 61 (1813)
11. *O. Simmerbach*, Stahl Eisen 34, 1209 (1914)
12. *R. O. E. Davis, L. B. Olmstead*, Journ. Ind. Engin. Chem. 12, 316 (1920)
13. *M. Bonet-Bonfill*, Ann. Chim. Phys. (3), 36, 225 (1852)
14. *D. Berthelot*, C. r. 140, 1155 (1905)
15. *A. H. White, W. Melville*, Journ. Am. Soc. 27, 378 (1905)
16. *П. В. Симаков*, ЖРХО, 61, 1004 (1929).
17. *E. Bauer, G. Voerman*, Ztschr. physikal. Chem. 52, 367 (1905)

А. Гроскауфманис, А. Шикалина и Л. Лепинь

СПЕКТР КОЛЕБАНИЙ О—Н ГРУПП И СВЯЗАННАЯ ВОДА В МОЛЕКУЛЕ

В процессе исследования некоторых основных хлоридов алюминия снимались и спектры поглощения в области колебания О—Н группы в первом обертоме 1,25- -1,65 μ . Кривая поглощения раствора $Al_2(OH)_5Cl$ лишь немного отличалась от кривой поглощения чистой воды, и ввиду того, что раствор $Al_2(OH)_5Cl$ показывал конус Титдаля, отступление от кривой поглощения света водой приписывалось рассеянию света. Однако, потом оказалось, что совершенно прозрачные растворы $Al(OH)Cl_2$, $Al(OH)_2Cl$ и $AlCl_3$ дают кривые поглощения еще

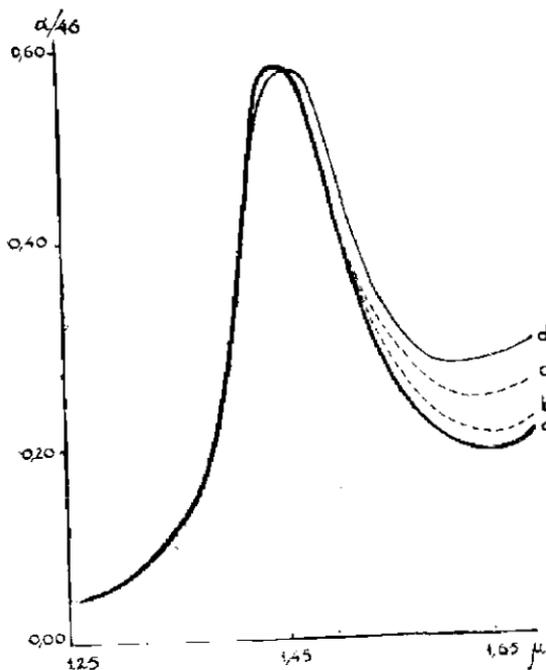


Рис. 1. Поглощение света водой (а) и 1 м растворами $Al(OH)_2Cl$ (в), $Al(OH)Cl_2$ (с) и $AlCl_3$ (д)

в большей степени отличающиеся от кривых поглощения света водой. Это видно на рис. 1.

По оси абсцисс отложена длина волны в микронах, а по оси ординат — коэффициент поглощения α , согласно закону Ламберта-Бугера:

$$I = I_0 e^{-\alpha x}$$

где x — толщина слоя, I_0 — интенсивность падающего света, а I — интенсивность света, прошедшего через раствор.

Отсюда:

$$\alpha = \lg \frac{I_0}{I} \cdot \frac{2,303}{0,05} = \lg \frac{I_0}{I} \cdot 46,$$

так как толщина слоя была 0,05 см.

Как видно, главное отличие в поглощении заключается в том, что в случае названных растворов начало поглощения сдвигается в длинноволновую сторону. Формально кривая поглощения света раствором тем больше приближается к кривой поглощения света водой, чем больше в соответствующем растворе имеется ОН групп. Но, с другой стороны, увеличение

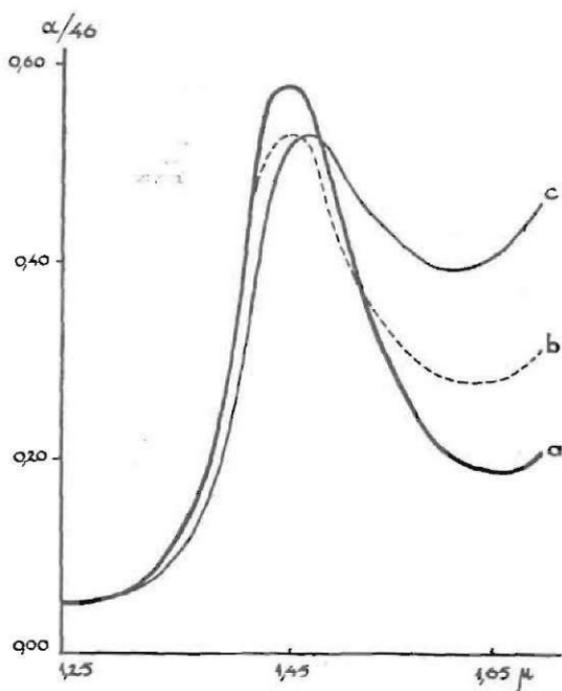


Рис. 2. Поглощение света водой (а) и 1 М растворами $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (в) и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (с).

числа OH групп в данном случае идет параллельно с уменьшением связанной воды в молекуле. Как известно, хлорид алюминия кристаллизуется из воды с 6 молекулами воды, в $Al(OH)Cl_2$ в кристаллическом состоянии при давлении паров в окружающей атмосфере 4 мм рт. ст. найдено 4 молекулы воды, а в $Al(OH)_2Cl$ при таких же обстоятельствах 1—2 молекулы.

Для выяснения роли связанной (кристаллизационной) воды были сняты спектры растворов $Al(NO_3)_3$ и $Al_2(SO_4)_3$. Как известно, первая соль кристаллизуется с 9 молекулами воды, а вторая с 18. На рис. 2 даны кривые интенсивности поглощения света этими растворами. Как видно, особенно сильное отступление от кривой поглощения света водой имеется в случае $Al_2(SO_4)_3$. Что главную роль тут играет связанная вода, а не группа SO_4 показывают кривые на рис. 3. Наряду с кри-

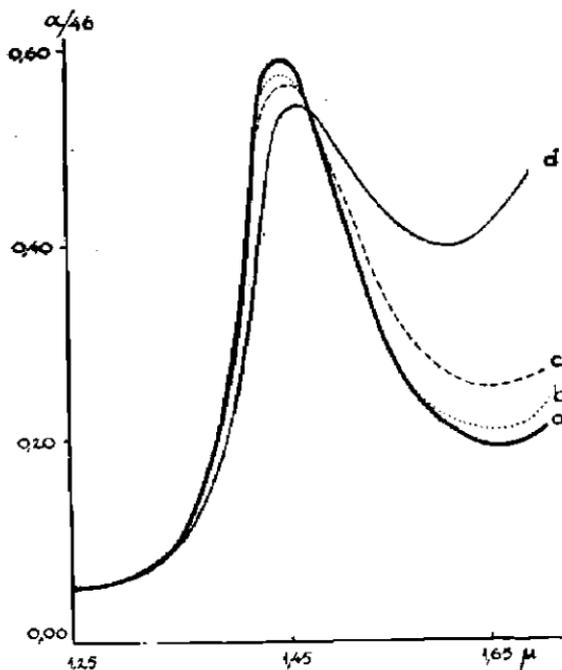


Рис. 3. Поглощение света водой (а), 1N раствором K_2SO_4 (в), 0,5M раствором $Al_4(OH)_6(SO_4)_3$ (с) и 1мр. $Al_2(SO_4)_3$ (д).

вой поглощения света раствором $Al_2(SO_4)_3$ там дана еще кривая поглощения света раствором одной основной соли, отношение алюминия, гидроксильных и сульфатных групп, в которой можно выразить формулой $Al_4(OH)_6(SO_4)_3$. Раствор

этой соли полностью прозрачен в узком интервале концентраций (0,5 М) и является аквокомплексом.

Как видно, кривая интенсивности поглощения света этой соли занимает промежуточное положение. На этом же рисунке дана кривая поглощения раствором K_2SO_4 . Эта соль кристаллизуется без воды и кривая поглощения ее почти совпадает с таковой воды.

Чем объясняется во всех вышеперечисленных случаях сдвиг поглощения в длинноволновую сторону. Ответ следующий. Поглощение света водой в области 1,25—1,65 μ является следствием колебания в первом обертоном группы ОН. Колебательный терм для гармонического осциллятора дается выражением:

$$\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

здесь k — динамическая постоянная, зависящая от электронной структуры и характеризующая величину химической связи между атомами; μ — приведенная масса $\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$, где m_1 и m_2 — массы колеблющихся атомов; в простейшем случае μ является кинематической постоянной колебания; ν — квантовое число. При поглощении излучения поглощаемая частота ν определяется как разность двух термов с разными квантовыми числами. Принимая согласно закону распределения Больцмана, что при комнатной температуре группа ОН практически находится в основном состоянии ($\nu = 0$) и что при поглощении излучения, в данном интервале частот, колебания ОН переходят на первый обертоном ($\nu = 2$), получаем:

$$\nu = \left[\sqrt{\frac{k}{\mu}} \cdot 2,5 - \sqrt{\frac{k}{\mu}} \cdot 0,5 \right] = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Из уравнения видно, что чем больше приведенная масса, тем меньшие частоты группа ОН может поглощать. Если группа ОН входит как составная часть в другую молекулу, то приведенная масса μ не определяет полностью кинематическую постоянную колебания. В таком случае нужно учесть массы всех атомов, равновесные расстояния связей и равновесные углы (2). Кроме того нужно вообще учесть и динамическое взаимодействие. В конечном счете, в результате изменения обеих постоянных, частота колебания уменьшается. Это и наблюдается в случае связанной воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. A. Curcio and Ch. C. Petty, I. Opt. Soc. Am. **41**, 302 (1951)
2. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельшвиц, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. 1, стр. 205—232. Гос. изд. теор.-техн. лят. Москва, 1949.

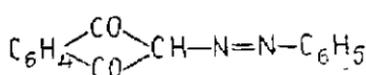
Э. Ю. Гудринице, Г. Я. Ванга и Л. Я. Сахар

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ЦИКЛИЧЕСКИХ АРИЛ- АЗО-β-ДИКЕТОНОВ

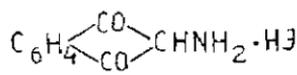
II. Восстановление 2-фенилазониндандиона-1,3

В предыдущей работе двумя из нас было показано¹⁾, что индандион-1,3 легко реагирует с диазотированными ароматическими аминами, образуя арилазосоединения. Так как эти последние химически мало изучены, мы решили исследовать их более подробно. В данной работе изучено восстановление основного продукта этой группы — 2-фенилазониндандиона-1,3 (I); ожидаемые продукты восстановления могут представить определенный интерес.

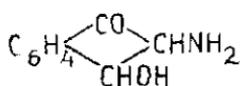
При восстановлении 2-фенилазониндандиона-1,3 цинковой пылью в ледяной уксусной кислоте выделить индивидуальный продукт реакции не удалось. Попытка восстановления натрием в этиловом спирте дала только натриевую соль 2-фенилазониндандиона-1,3. Та же соль образуется и при попытке восстановить 2-фенилазониндандион-1,3 цинковой пылью в щелочном растворе. Не изменяется 2-фенилазониндандион-1,3 и при продолжительном кипячении с сернистой кислотой. И только при



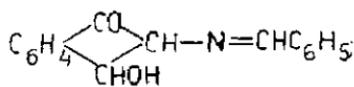
I



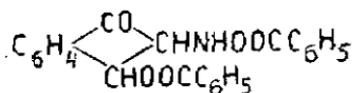
II



III



IV



V

нагревании фенилазоиндандиона с иодистоводородной кислотой и красным фосфором удалось получить 2-аминоиндандион-1,3 в виде иодистоводородной соли II, уже описанной в литературе²).

Новое вещество получено при восстановлении фенилазоиндандиона амальгамой алюминия в спиртовом растворе. Вещество это содержит как аминогруппу, так и гидроксильную группу и по химическим свойствам отвечает 2-аминоинданол-1-он-3 (III). Это белое войлокообразное вещество, растворимое в воде, кислотах и щелочах. Щелочные растворы бесцветны, что говорит об отсутствии енолизации, так как в молекуле уже нет второй карбонильной группы.

Как соединение, содержащее первичную аминогруппу, 2-аминоинданол-1-он-3 дает характерное окрашивание с биндоном и реагирует с бензальдегидом, образуя 2-бензаламиноинданол-1-он-3 (IV). С хлористым бензоилом реагирует не только аминогруппа, но и гидроксильная группа, образуя бензоат N-бензоил-2-аминоинданол-1-она-3 (V).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Аминоиндандион-1,3

2 г 2-фенилазоиндандиона-1,3, 2 г красного фосфора и 50 мл иодистоводородной кислоты кипятят, горячий раствор фильтруют и быстро охлаждают водой. Выпадают желтоватые кристаллы 2-аминоиндандион-1,3 гидрогениодида (II). При стоянии на воздухе вещество темнеет. Хорошо растворяется в воде и спирте. Реакция с биндоном положительна. При нагревании с концентрированной серной кислотой раствор окрашивается в красный цвет и на стенках пробирки наблюдается фиолетовая флуоресценция.

Найдено %: N 6,11. C₆H₇N. HJ. Вычислено %: N 6,36.

2-Аминоинданол-1-он-3 (III)

5 г фенилазоиндандиона, 300 мл этилового спирта и 6 г амальгамы алюминия нагревают на водяной бане до тех пор, пока весь фенилазоиндандион перешел в раствор. Горячий раствор фильтруют и осадок несколько раз промывают горячим этиловым спиртом. Спирт отгоняют возможно полно на водяной бане, а потом пропусканием водяного пара отгоняют анилин. Оставшуюся жидкость упаривают досуха. Полученную мягкую волокнистую массу перекристаллизовывают из метилового или этилового спирта и получают бесцветные войлокообразные

кристаллы 2-аминоинданол-1-она-3. Т. пл. 188—189° (с разлож.). Реакция на первичную аминогруппу с биндоном положительна. Положительна и изонитрильная реакция.

Найдено %: N 7,82. $C_9H_9O_2N$. Вычислено %: N 8,39.

2-Бензаламиноинданол-1-он-3 (IV)

0,5 г 2-аминоинданол-1-она-2, 2 г бензальдегида и 15 мл этилового спирта кипятят. При охлаждении выпадают белые кристаллы 2-бензаламиноинданол-1-она-3. Т. пл. 250—252°. С биндоном в ледяной уксусной кислоте дает только красноватую окраску. При кипячении с соляной кислотой выделяется бензальдегид, доказанный фуксинсернистой кислотой.

Найдено %: N 5,60. $C_{16}H_{13}O_2N$. Вычислено %: N 5,57.

Бензоат N-бензоил-2-аминоинданол-1-она-3 (V)

Получен обработкой 2-аминоинданол-1-она-3 хлористым бензоилом в присутствии едкого натра по Шоттен-Бауману. После кристаллизации из этилового спирта бесцветные кристаллы, т. пл. 222—224°. В воде не растворяется, с биндоном никакого характерного окрашивания не дает. При гидролизе как соляной кислотой, так и едкой щелочью отщепляется бензойная кислота.

Найдено %: N 3,56. $C_{23}H_{17}O_4N$. Вычислено %: N 3,77.

ВЫВОДЫ

1. Восстановлением 2-фенилазоиндандиона-1,3 иодистоводородной кислотой и красным фосфором получен 2-аминоиндандион-1,3.

2. Восстановлением 2-фенилазоиндандиона-1,3 амальгамой алюминия получен неописанный в литературе 2-аминоинданол-1-он-3 и охарактеризован приготовлением бензального- и бензоильного производных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Гудринице и Г. Ванаг. ЖОХ 28, 58. (1958).
2. Г. Ванаг. Нитроиндандион. Изд. АН Латв. ССР, Рига, 1954, стр. 86.

E. Gudriniece un I. Lielbriedis

AROMATISKO UN HIDROGENAROMATISKO SAVIENOJUMU SULFURĒŠANA AR DIOKSANSULFOTRIOKSIDU

II Tetralina sulfurēšana

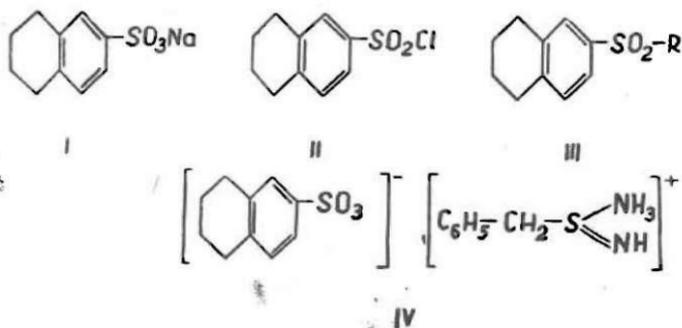
Tetralinu sulfurējot ar sērskābi, iegūst gandrīz vienīgi tetralin-2-sulfoskābi, kas kristalizējas no ūdens ar divām ūdens molekulām (1,2).

Tetralinu sulfurējot ar hlorsulfonskābi, rodas abi iespējamie izomeri. Mazāk šķīstošo tetralin-I-sulfoskābi atdala, kristalizējot no hloroforma vai atdala kā tetralin-I-sulfoskābes svina sāli (2).

Tetralins ar fluorsulfonskābi 12 stundās 15—20° temperatūrā dod tetralin-I-sulfoskābes fluorīdu ar 12—16% iznākumu (3).

Literatūrā nav datu par tetralina sulfurēšanu ar dioksansulfotrioksīdu (D-SO₃).

Turpinot (6) pētījumus par sulfurēšanas iespējām ar dioksansulfotrioksīdu (D-SO₃), mums izdevās iegūt arī tetralin-2-sulfoskābi ar 77,4% iznākumu. Tetralin-2-sulfoskābe izolēta nātrija sāls veidā. (I).



- III a R = NH₂
- III b R = .NH-C₆H₅
- III c R = NC₅H₁₀
- III d R = HNNHC₆H₅

Tetralin-2-sulfoskābes nātrija sāls (I) labāk šķīst spirtā nekā ūdenī un no pēdējā kristalizējas spožu plātnīšu veidā.

No tetralin-2-sulfoskābes nātrija sāls ar fosfora pentahlorīdu pagatavots tās hlorīds (II), kas labi šķīst organiskajos šķīdinātājos. Hlorīdu sildot ar amonija hidroksīdu vai arī laižot amonjaku tā benzola šķīdumā, rodas amīds (III a). Tāpat viegli pagatavojams anilīds (III b), piperidīds (III c) un fenilhidrazīds (III d). Tās S-benziltiuronija sāls (IV) literatūrā nav pazīstama, bet tā varētu noderēt tetralin-2-sulfoskābes raksturošanai.

Tāpat nav literatūrā pazīstams šīs skābes piperidīds (III a) un fenilhidrazīds (III d).

Glūdi norit sulfurēšanas reakcija, lietojot par sulfurētāju 98,5% sērskābi un etiķskābes anhidrīdu 1,2-dihloretana šķīdumā. Reakciju izdara 30—40° temperatūrā 30—60 min. Arī šīs apstākļos rodas tikai tetralin-2-sulfoskābe.

EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

Tetralin-2-sulfoskābes nātrija sāls (I)

4,2 g tetralina 15 ml-os 1,2-dihloretana maisot pieliek 7,2 g D-SO₃. Reakcijas maisījums nokrāsojas sarkanbrūnā krāsā un temperatūra paceļas līdz 50°. Dihloretanam ļauj iztvaikot. Uz trauka sienām kristalizējas tetralin-2-sulfoskābe. Lielās šķīdības dēļ pārkristalizēt to neizdodas. To šķīdina 20 ml ūdens un izsāla ar nātrija hlorīdu. Pārkristalizējot no ūdens iegūst 5,5 g (77,4%) tetralin-2-sulfoskābes nātrija sāls (I) kristalu. Ļoti labi šķīst metanolā un etanolā.

Ertāk (I) iegūt dihloretanu neiztvaicējot. Pēc D-SO₃ pielikšanas reakcijas masu atstāj istabas temperatūrā 1,5 st., atšķaida ar 40 ml ūdens. Ūdens šķīdumu nodala šķirpiltuvē un izsāla ar nātrija hlorīdu.

Pieliekot (I) piesātinātarn šķīdumam ūdenī piesātinātu S-benziltiuronija hidroģenhlōrīda ūdens šķīdumu, rodas S-benziltiuronija tetralin-2-sulfoskābes sāls (IV). Pārkristalizējot no atšķ. etanola un pēc tam no dioksana iegūst spožas adatiņas. Labi šķīst ūdenī, grūti spirtā. Kp. 160°.

Atrasts %: N 7,30; 7,28. C₁₈H₂₂O₃N₂S₂. Aprēķināts %: N 7,40.

Tetralin-2-sulfoskābes hlorīds (II)

5 g (I) karsē ar 15 g fosfora pentahlorīda uz degļa liesmas 30 min. Atzdesētu reakcijas produktu izlej ledus ūdenī. Radusies eļļa, stāvot ledū, sacietē. Pārkristalizējot no etiķskābes ie-

gūst 1,1 g tetralinsulfoskābes hloriga (II) bezkrāsas plātnišu veidā. Kp. 54—58° (lit. 58°). Ilgāku laiku gaisā stāvēt, sadalās, izdalot hlorigēnpradi.

Tetralin-2-sulfoskābes amids (III a) pagatavots, laižot amonjaku tetralin-2-sulfoskābes hloriga benzola šķīdumā. Pārkrīstalizējot no atšķaidīta spirta, iegūst (IIIa) bezkrāsas kristalu veidā. Sildot (II) ar konc. amonija hidroksidu, arī rodas tāds pats savienojums: Kp. 130° (lit. 135—138°).

Atrasts %: N 6,62. $C_{10}H_{19}O_2NS$. Aprēķināts %: N 6,45.

Tetralin-2-sulfoskābes anilids (III b) pagatavots, vārot (II) un anilīnu spirta šķīdumā 30 min. uz ūdens vannas. Pārkrīstalizēts no ledus etiķskābes. (III b) ir bezkrāsas kristaliska viela. Kp. 153—154° (lit. 155—156°).

Atrasts %: N 4,98. $C_{16}H_{23}O_2NS$. Aprēķināts %: N 4,78.

Tetralin-2-sulfoskābes piperidīdu (III c) iegūst, sildot dažas minūtes tetralin-2-sulfoskābes hlorigu ar piperidīnu. Pārkrīstalizējot no spirta, ir bezkrāsas kristaliska viela. Ilgāku laiku stāvēt gaisā, krāsojas brūnganā krāsā. K. p. 108—109°.

Atrasts %: N 5,08. $C_{15}H_{27}O_2NS$. Aprēķināts %: N 4,92.

Tetralin-2-sulfoskābes fenilhidrazīds (III d) iegūts, tetralin-2-sulfoskābes hloriga (II) šķīdumam spirtā pielejot fenilhidrazīnu un sildot dažas minūtes. Atdzesējot izkrīt tetralin-2-sulfoskābes fenilhidrazīds (III d), kas pārkrīstalizēts no atšķaidīta spirta ir bezkrāsas kristaliska viela. K. p. 160—162° (sad.). (III d) nešķīst ūdenī, bet labi šķīst spirtā.

Atrasts %: N 9,06 $C_{16}H_{18}O_2N_2S$. Aprēķināts %: N 9,24.

SECINĀJUMI

1. Dota jauna tetralina sulfurēšanas metode ar dioksansulfotrioksīdu 1,2-dihloretana šķīdumā.
2. Pagatavoti jauni tetralin-2-sulfoskābes atvasinājumi: tās piperidīds, fenilhidrazīds un S-benziltiuronija sāls.

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый метод сульфирования тетралина диоксансульфотриоксидом в растворе 1,2-дихлорэтана.
2. Приготовлены в литературе неопределенные производные тетралин-2-сульфокислоты: пиперидид, фенилгидразид и S-бензилтиурониевая соль.

LITERATURA

1. G. Schroeter, E. Svanoe, E. Einbeck, H. Geller, E. Riebensahm, Ann., 426, 83 (1922).
2. M. T. Bogert, D. Dovidson, P. M. Apfelbaum, J. Am. Chem. Soc., 56, 959 (1934).
3. W. Steinkopf, J. prakt. Chem., (2), 117, 1, (1927).
4. E. Gudriniece, I. Lielbriedis, LVU Zinātn. raksti XV, ķīmijas fak. V, 291 (1957).

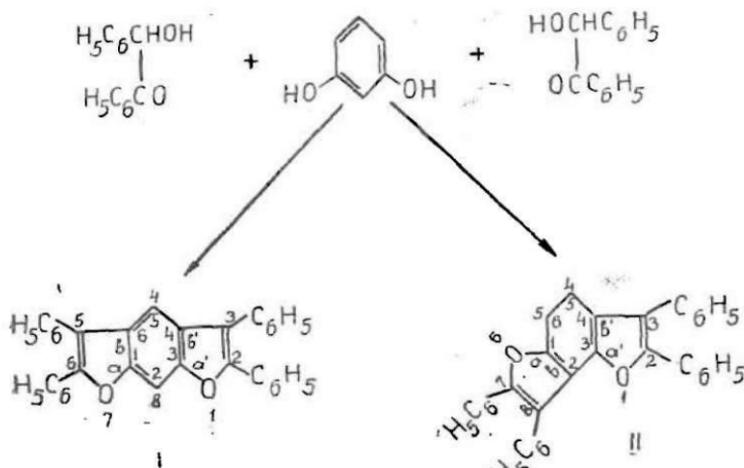
С. Я. Гринштейн, В. А. Славинская

НЕКОТОРЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОФУРАНА И БЕНЗО-ДИФУРАНА

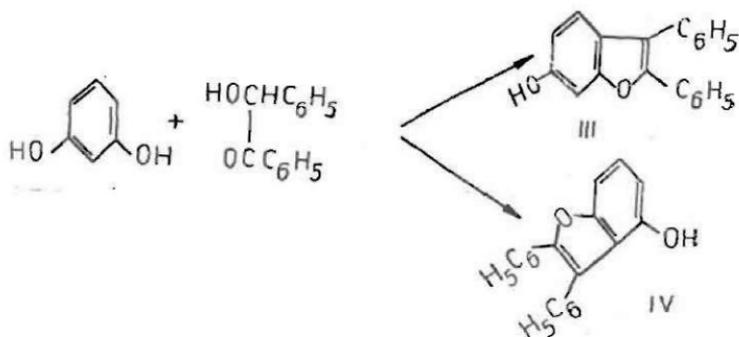
Так как многие производные бензофурана оказываются биологически активными соединениями, а некоторые из них находят применение в технике, то синтез этих соединений имеет не только теоретическое, но и практическое значение. Производные бензофурана пока все-таки нельзя причислить к ряду легко синтезируемых веществ.

В данной работе изучена возможность получения производных бензофурана из таких относительно легко доступных веществ, как двухатомных фенолов и бензоина, а также п-хинона и β дикарбонильных соединений.

О конденсации бензоина с резорцином и гидрохиноном имеются указания в литературе уже конца прошлого века (1). При конденсации резорцина с бензоином могут образоваться, в зависимости от условий, различные продукты. Если в реакцию конденсации вступают две молекулы бензоина с одной молекулой резорцина, то образуются производные бензодифурана: 2, 3, 5, 6-тетрафенилбензо- (1,6-b; 3,4-b¹) -дифуран (I) или 2, 3, 7, 8-тетрафенилбензо- (1,2-b; 3,4-b¹) -дифуран (II).



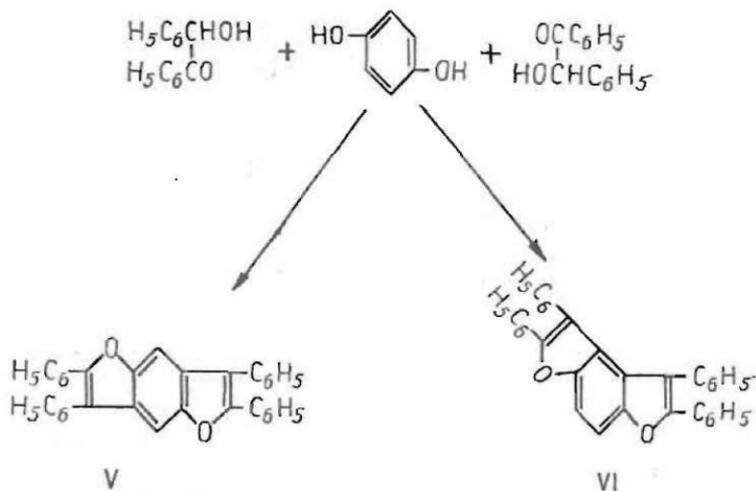
Напротив, при конденсации одной молекулы бензоина с одной молекулой резорцина, образуются соответствующие производные дифенилоксибензофурана-2,3-дифенил-4-окси-бензофуран (IV) или 2,3-дифенил-6-оксибензофуран (III).



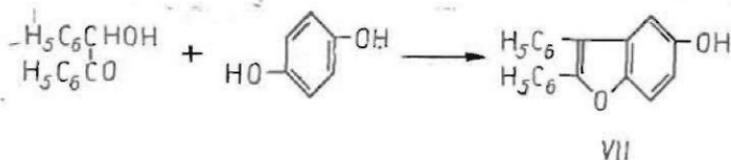
Какова именно структура полученных продуктов конденсации, еще точно неизвестно. Известно только, что один из этих продуктов соответствует веществу I или II, а второй — веществу III или IV.

При проведении указанной конденсации выяснилось, что она мало пригодна для получения производных бензофурана. В условиях реакции происходит очень сильное осмоление и выход биологически самых интересных производных бензофурана (III или IV) незначителен (ниже 3% от теоретического). Выход производных бензодифурана (I или II) также составляет только приблизительно 11% от теоретического. При обработке полученных производных бензодифурана концентрированной азотной кислотой в растворе ледяной уксусной кислоты, в зависимости от условий реакций, образуются соединения, содержащие от 1—3 нитрогрупп в молекуле. В вполне чистом виде удалось получить только соответствующее мононитросоединение. Возможно, что нитрогруппа становится в бензольном кольце в орто-положение относительно кислородного атома фурана.

Подобным образом, при конденсации двух молекул бензоина с одной молекулой гидрохинона также следовало бы ожидать образования производных бензодифурана: 2, 3, 6, 7-тетрафенилбензо- (1,2-b; 4,5-b') -дифурана (V) или 2, 3, 4, 5-тетрафенилбензо- (1,6-b; 4,5-b') -дифурана (VI).



При конденсации одной молекулы бензоина с одной молекулой гидрохинона может образоваться только одно производное бензофурана: 2,3-дифенил-5-оксибензофуран (VII).



При неоднократном проведении конденсации по данному в литературе методу выяснилось, что в этом случае главным образом образуется производное бензодифурана (V; VI); соединение (VII) удалось изолировать только приблизительно 1% от теоретического выхода.

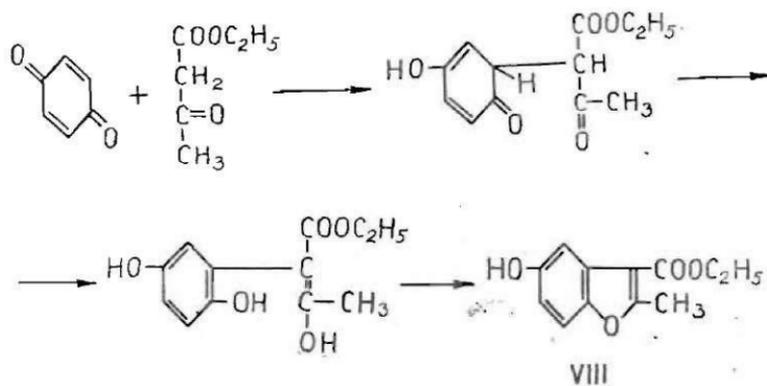
При нитровании полученного производного бензодифурана азотной кислотой в растворе ледяной уксусной кислоты получается смесь различных продуктов, которые содержат 3—4 нитрогруппы в молекуле.

Чтобы устранить образование производных бензодифурана, в аналогичных условиях была проведена конденсация бензоина с о-нитрофенолом, о-аминофенолом и салициловой кислотой, но ни в одном случае не удалось изолировать какое-нибудь индивидуальное вещество в несколько более значительном количестве.

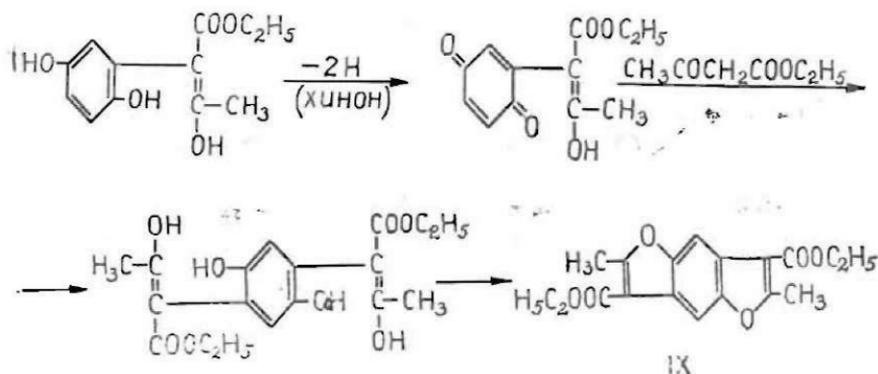
Так как ни один из рассмотренных методов не давал возможности получить с удовлетворительным выходом производные бензофурана, то мы обратились к другому методу получения этих производных.

Конденсируя *p*-бензохинон с ацетоуксусным эфиром, Пехман (2) уже в 1888 г. наблюдал образование производных бензофурана и бензодифурана. Эту же реакцию немного позже исследовали также Икута (3) и Гребе (4).

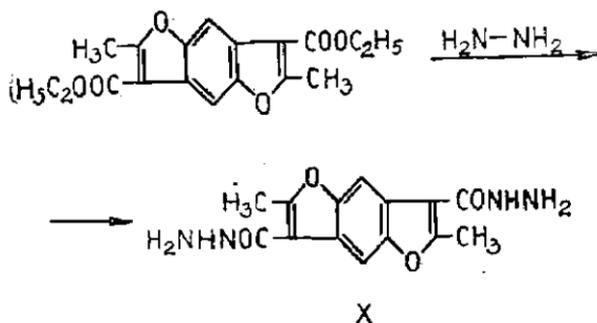
Один из продуктов конденсации, а именно, 2-метил-3-карб-этокси-5-оксибензофуран (VIII), кажется, образуется согласно следующей схеме реакции:



Вместе с указанным производным бензофурана в реакции всегда образуется также одно производное бензодифурана — 2,6-диметил-3,7-диэтокси-бензо-(1,2-*b*; 4,5-*b'*)-дифуран (IX). Можно принять, что упомянутое производное бензодифурана образуется под влиянием хинона от последнего промежуточного продукта вышеуказанной реакции по следующей схеме:

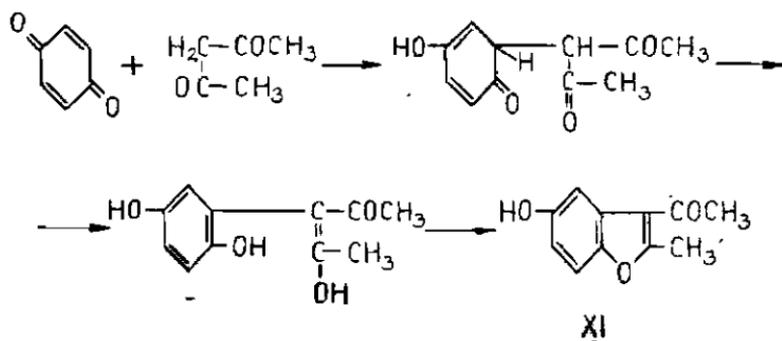


При проведении указанной конденсации п-хинона с ацетоуксусным эфиром, выяснилось, что оба упомянутые производные действительно можно приготовить с удовлетворительным выходом. Из полученного производного бензодифурана (IX) был синтезирован до сих пор неизвестный дигидразид (X).



Конденсировать полученный дигидразид с глюкозой не удалось. Неожиданным образом не удалось приготовить и гидразид из 2-метил-3-карбэтокси-5-оксибензофурана (VIII). В процессе нитрования производного бензодифурана изолировать индивидуальное вещество тоже не удалось. Изучением конденсации п-хинона с ацетоуксусным эфиром в последнее время занимались и некоторые советские ученые (5). Их опыты показывают, что увеличенный выход бензодифурана прежде всего зависит от повышенной концентрации п-хинона в среде реакции.

Так как конденсацией ацетоуксусного эфира с п-хиноном удалось получить в удовлетворительном количестве как производные бензофурана, так и бензодифурана, то интересно было выяснить, как будет реагировать ацетилацетон с п-хиноном. Можно было ожидать, что ацетилацетон будет реагировать аналогично:



В результате реакции получено вещество, которое давало *p*-нитрофенилгидразон. Элементарный состав полученного вещества отвечал формуле XI. Соответствующее производное бензодифурана получить не удалось. Конденсацией имина ацетилацетона с *p*-хиноном А. Н. Гриневу с сотрудниками удалось получить производные индола (6).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Конденсация резорцина с бензоином

10 г (0,091 г-мол) резорцина и 20 г (0,094 г-мол) бензоина сплавляют при температуре 150°. Потом массу охлаждают, приливают 100 мл 73%-ой серной кислоты и оставляют два дня при обыкновенной температуре. Серную кислоту сливают, черную смолистую массу промывают водой и растворяют в 100 мл спирта, чтобы освободиться от смолистых примесей. Осадок тетрафенилбензодифурана (I или II) отфильтровывают и перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты. Получают 4 г бесцветных игл Т. пл. 217°—218°.

Производное бензофурана (III или IV), которое хорошо растворяется в органических растворителях, удается получить только с очень малыми выходами (<3% от теор.), так как большие трудности представляет очистка этого вещества от смолистых примесей. Эти примеси можно удалить многократной кристаллизацией реакционной массы из бензина.

2. Нитрование тетрафенилбензодифурана (I или II)

0,3 г (I или II) растворяют в 50 мл ледяной уксусной кислоты и при нагревании прибавляют по каплям 2 мл конц. азотной кислоты. Раствор становится красным, и выпадает желтый кристаллический осадок. Осадок перекристаллизовывают из большого количества ледяной уксусной кислоты. Получают 0,1 г желтого кристаллического вещества, не плавящегося до 270°.

Найдено %: N 2,86. C₃₄H₂₁O₄N. Вычислено %: N 2,75. При нитровании большим избытком азотной кислоты происходит очень энергичная реакция и образуется сложная смесь продуктов, содержащих несколько нитрогрупп в молекуле.

3. Конденсация гидрохинона с бензоином

Конденсацию проводят по несколько преобразованному в литературе описанному методу.

10 г (0,091 г-мол) гидрохинона и 20 г (0,094 г-мол) бензоина сплавляют при температуре 120°. В горячий плав, при помешивании небольшими порциями прибавляют 100 мл

73%-й серной кислоты, нагревают еще 2 часа и темнозеленую смолистую массу охлаждают. Серную кислоту от смолистой массы сливают, массу промывают водой и растворяют в 200 мл смеси ацетона и спирта, в которой растворяются продукты осмоления, но не растворяется тетрафенилбензодифуран (V или VI). Осадок тетрафенилбензодифурана отфильтровывают, промывают спиртом и перекристаллизовывают из бензола. Получают 2 г бесцветных игл. Т. пл. 287°. 2,3-дифенил-5-оксибензофуран (VII) удастся изолировать из реакционной смеси только приблизительно 1,2%. При нитровании полученного тетрафенилбензодифурана (V или VI) конц. азотной кислотой в ледяной уксусной кислоте не удалось изолировать индивидуальный продукт.

4. 2,6-диметил-3,7-диэтокси-бензо-(1,2-b; 4,5-b')-дифуран (IX)

Это соединение синтезировано по несколько преобразованному методу Икута. К смеси из 10 г (0,092 г-мол) п-бензохинона и 25 г (0,199 г-мол) ацетоуксусного эфира прибавляют 10 г 50%-го раствора безводного хлористого цинка в ацетоне и медленно нагревают на водяной бане. Скоро выпадает белый осадок, который перекристаллизовывают из смеси спирта с ледяной уксусной кислотой. Получают 7 г бесцветных игл. Т. пл. 184°.

При нитровании соединения не удалось получить индивидуальный продукт.

5. Дигидразид 2,6-диметилбензо-(1,2-b; 4,5-b')-дифурана-3,7-дикарбоновой кислоты (X).

5 г (0,015 г-мол) (IX) суспендируют в 80 мл спирта, прибавляют к реакционной смеси 5 г (0,1 г-мол) гидрата гидразина и все вместе нагревают 20 часов на кипящей водяной бане. Потом отфильтровывают непрореагировавшее вещество и спиртовой раствор оставляют на ночь в ледяном шкафу. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси спирта с ледяной уксусной кислотой. Получают 2 г бесцветного кристаллического вещества (X), которое не плавится до 270°.

Найдено %: N 18,62. $C_{14}H_{14}O_4N_4$. Вычислено %: N 18,54. Вещество трудно растворяется в ледяной уксусной кислоте, толуоле, бензоле, не растворяется в бензине, спирте, в воде. Чтобы увеличить растворимость вещества в воде, пытались конденсировать его с глюкозой, но безуспешно.

6. 2-метил-3-карбэтокси-5-оксибензофуран (VIII)

1 г. (0,009 г-мол) п-хинона, 2,5 г (0,020 г-мол) ацетоуксусного эфира и 6 г (0,044 г-мол) безводного хлористого цинка растворяют в 50 мл абсолютного спирта и нагревают 1 час на кипящей водяной бане. Раствор охлаждают и отфильтровывают осадок (IX). После отделения осадка фильтрат переносят в фарфоровую чашку и дают спирту испариться при обыкновенной температуре до небольшого объема раствора. Выпавший осадок отфильтровывают и несколько раз перекристаллизовывают из бензина.

Лучший результат получают, если фильтрат после отделения соединения (IX) не испаряют, а осаждают водой, черную смолистую массу отфильтровывают и при нагревании растворяют в бензине. Из бензина перекристаллизованный серый осадок потом растворяют в спирте и раствор обесцвечивают активным углем. Потом фильтрат осаждают водой и осадок перекристаллизовывают из бензина. Получают 0,6 г блестящих пластинок (VIII). Т. пл. 137°—138°.

Попытка приготовить гидразид (VIII) кипячением компонентов в спиртовом растворе осталось безуспешной.

7. 2-метил-3-ацетил-5-оксибензофуран (XI)

2 г (0,018 г-мол) п-хинона, 2 г (0,020 г-мол) ацетилацетона и 8 г (0,06 г-мол) безводного хлористого цинка растворяют в 90 мл ацетона. Раствор нагревается и скоро осаждается белый осадок. Осадок отфильтровывают, промывают спиртом и ацетоном и два раза перекристаллизовывают из смеси спирта и воды. Получают 1 г блестящих крупных игол (XI). Т. пл. 236—237°.

Найдено %: С 69,72; Н 5,17. $C_{11}H_{10}O_3$. Вычислено %: С 69,47; Н 5,26.

Обычным способом приготовлен п-нитрофенилгидразон (XI), — красное кристаллическое вещество, которое не плавится до 270°. Найдено %: N 13,23. $C_{17}H_{16}O_4N_2$. Вычислено %: N 12,88.

ВЫВОДЫ

При конденсации резорцина и гидрохинона с бензоином образуются главным образом производные бензодифурана и только в очень небольшом количестве производные бензофурана. Если вместо двух атомных фенолов брать о-нитрофенол, о-аминофенол или салициловую кислоту, то получить индиви-

дуальные продукты вообще не удается. Значительно лучше выходы производных бензофурана получаются при конденсации п-хинона с ацетоуксусным эфиром. С хорошим выходом по этому методу получаются и производные бензодифурана.

При конденсации ацетилацетона с п-хиноном получаются только производные бензофурана.

Из полученных бензофуранов и бензодифуранов приготовлены некоторые новые производные.

ЛИТЕРАТУРА

1. *F. R. Japp, A. N. Meldrum, J. Chem. Soc., 75, 1035 (1899).*
2. *H. Pechman, Ber., 21, 3005 (1888).*
3. *M. Ikuta, J. pr. ch., (2), 45, 65 (1892).*
4. *G. Graebe, S. Levy, Lieb. Ann., 283, 245 (1894).*
5. *А. Н. Гринев, Пан Бон Хвор и А. П. Терентьев, ЖОХ, 26, 2929 (1956).*
6. *А. Н. Гринев, В. И. Шведов, А. П. Терентьев. ЖОХ, 26, 1449 (1956).*

Г. Я. Виллере и В. Я. Гринштейн

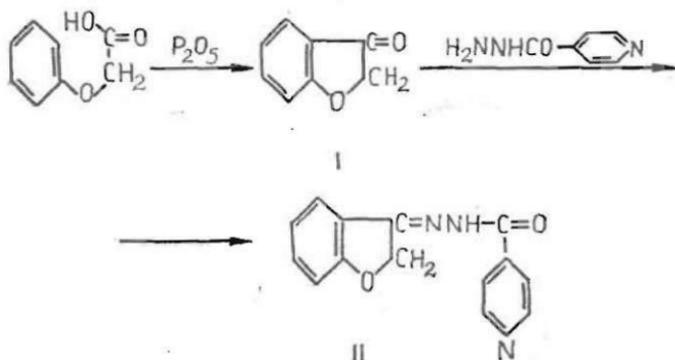
ИССЛЕДОВАНИЯ В РЯДУ БЕНЗОФУРАНА

Многие производные дибензофурана характерны своей значительной биологической активностью.

Как уже указывалось в предыдущей работе (1), некоторые амино- и оксипроизводные дибензофурана, а также ряд синтезированных авторами гуанидиновых производных дибензофурана оказывают действие на туберкулёзные микобактерии. Чтобы точнее установить зависимость биологической активности соединений ряда дибензофурана от структуры и выяснить влияние радикала фенила, были начаты исследования ряда бензофурана. В этой работе синтезирован ряд новых производных бензофурана с различными биологически активными группами в молекуле.

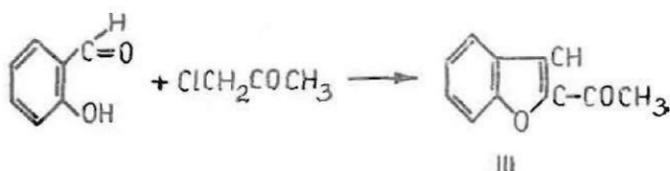
В первом этапе работы были синтезированы некоторые новые производные дигидробензофурана и бензофурана, а именно гидразоны карбонильных производных гидразида изоникотиновой кислоты и гидразида циануксусной кислоты, а также тиосемикарбазоны, с целью установить, как бензофурановая система влияет на антибиотическую активность этих соединений.

По описанному в литературе методу (2) из феноксиуксусной кислоты и P_2O_5 прежде всего был получен 3-кето-2,3-дигидробензофуран (I). Конденсацией полученного соединения с гидразидом изоникотиновой кислоты был получен до сих пор неизвестный гидразон (II).

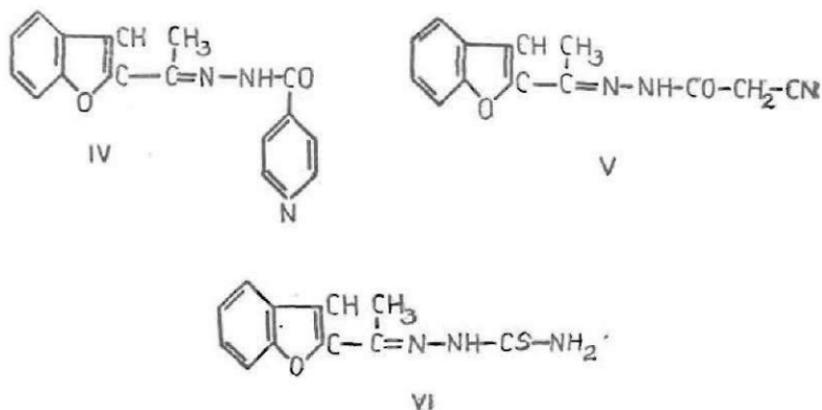


Конденсация 3-кето-2,3-дигидробензофурана с гидразидом циануксусной кислоты не дала положительных результатов. Также не удалось приготовить тиосемикарбазон 3-кето-2,3-дигидробензофурана.

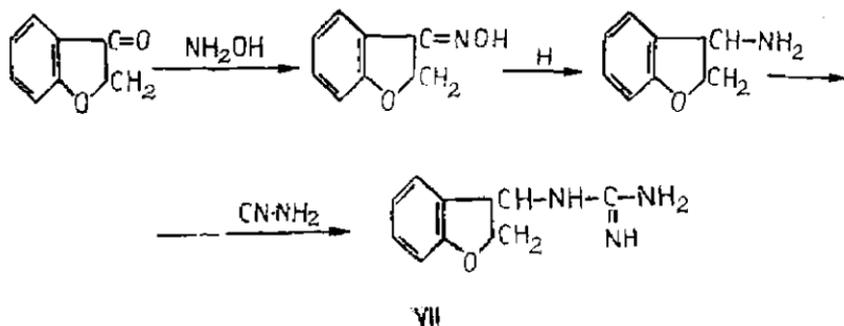
Дальше были приготовлены производные 2-ацетилбензофурана. 2-ацетилбензофуран был приготовлен по уже описанному в литературе методу (3), пропуская хлорацетон в сухой бензол, в котором суспендирована натриевая соль салицилового альдегида.



Конденсацией 2-ацетилбензофурана с гидразидом изоникотиновой кислоты был получен до сих пор неизвестный гидразон (IV). Аналогично был получен в литературе еще неопи- санный гидразон гидразида 2-ацетилбензофурана циануксус- ной кислоты (V) и соответствующий тиосемикарбазон (VI). Тиосемикарбазон удалось получить только при повышенном давлении в автоклаве и при температуре в 140°C .



Чтобы можно было бы сравнить свойства различного типа производных гуанидина бензофурана со свойствами производных гуанидина дибензофурана и охарактеризовать их биологическую активность, прежде всего был синтезирован 3-гуанидино-2,3-дибензофуран (VII) по следующей схеме:

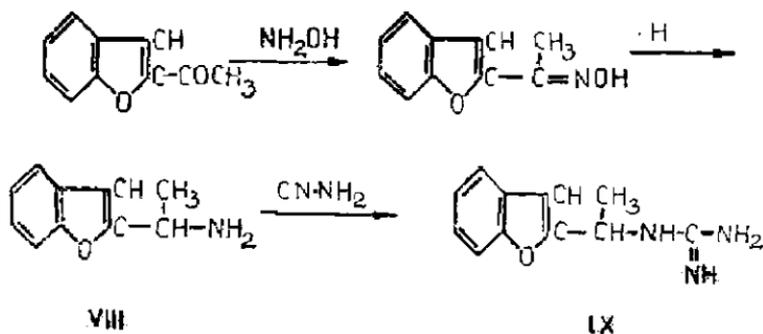


Последнюю фазу реакции удалось провести лишь при повышенном давлении в запаянных ампулах и при температуре 150°C. В этом соединении группа гуанидина связана с гидрированным кольцом фурана.

В дальнейших экспериментах, чтобы установить, как меняется биологическая активность гуанидиновых производных бензофурана в зависимости от степени насыщенности кольца фурана и положения, в каком находится группа гуанидина, было приготовлено гуанидиновое производное бензофурана другого типа:

1-(бензофурил-2)-этилгуанидин (IX).

Это соединение было синтезировано из 2-ацетилбензофурана по следующей схеме:



Восстановлением уже описанного в литературе оксима 2-ацетилбензофурана (4) амальгамой натрия в растворе ледяной уксусной кислоты, был получен как промежуточный продукт синтеза новый, в литературе еще не описанный амин — 1-бензофурил-2-этиламин (VIII).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конденсация 3-кето-2,3-дигидробензофурана с гидразидами изоникотиновой и циануксусной кислот

3-кето-2,3-дигидробензофуран был получен по методу описанному в литературе, из феноксиуксусной кислоты и P_2O_5 . Хотя методика получения весьма несложна, все же практически она мало применима, так как выходы весьма незначительны, и этот метод невыгоден для получения больших количеств вещества.

Гидразон гидразида 3-кето-2,3-дигидробензофурана изоникотиновой кислоты получается следующим образом.

К смеси, состоящей из 0,67 г (0,005 г-мол) 3-кето-2,3-дигидробензофурана и 0,68 г (0,005 г-мол) гидразида никотиновой кислоты прибавляют 20 мл этилового спирта и кипятят на водяной бане в течение 5 часов. После этого избыток спирта отгоняют до объема ≈ 3 мл и к остатку прибавляют 50 мл этилового эфира. Выпавшее при этом желтое вещество отделяют центрифугированием. Полученные вещества очищают двукратным переосаждением этиловым эфиром, предварительно растворив осадок в небольшом количестве спирта. Таким образом было получено около 70 мг чистого гидразона гидразида 3-кето-2,3-дигидробензофурана изоникотиновой кислоты (II) с т. пл. 187—188° С. Полученный гидразон легко растворим в этиловом спирте, трудно в воде и нерастворим в этиловом эфире.

Найдено %: N 16,34. $C_{14}H_{11}O_2N_3$. Вычислено %: N 16,60.

Дальнейшие попытки конденсировать 3-кето-2,3-дигидробензофуран с гидразидом циануксусной кислоты не дали положительных результатов, ни при обыкновенном давлении, ни в запаянных трубках.

Не удалось также попытки конденсировать 3-кето-2,3-дигидробензофуран с тиосемикарбазидом.

Конденсация 2-ацетилбензофурана с гидразидом изоникотиновой кислоты

2-ацетилбензофуран (III) был получен по методу, описанному в литературе, из натриевой соли салицилальдегида и хлор-ацетона. Методика получения сравнительно удобна.

Выход 60% от теоретического, т. пл. 75° С (по литературным данным 75—76° С).

Гидразон гидразида 2-ацетилбензофурана изоникотиновой кислоты (IV) был приготовлен следующим образом: к смеси, состоящей из 1,6 г (0,01 г-мол) 2-ацетилбензофурана и 1,3 г (0,01 г-мол) гидразида изоникотиновой кислоты приливают

60 мл этилового спирта и кипятят на водяной бане в течение 6 часов. После этого избыток спирта отгоняют до объема ≈ 15 мл. При охлаждении раствора выпадает светложелтый игольчатый кристаллический осадок, который был перекристаллизован из спиртового раствора. Выход 0,8 г, т. пл. 229—230°C. Полученный гидразон легко растворим в спирте, нерастворим в эфире и воде.

Конденсация 2-ацетилбензофурана с гидразидом циануксусной кислоты

0,8 г (0,005 г-мол) 2-ацетилбензофурана, 0,5 г (0,005 г-мол) гидразида циануксусной кислоты и 25 мл этилового спирта кипятят на водяной бане в течение 5 часов, потом избыток спирта отгоняют до объема ≈ 10 мл. Раствору дают остыть и выпавший осадок перекристаллизовывают из спирта. При этом получается светложелтое мелкое кристаллическое вещество — гидразон гидразида 2-ацетилбензофурана циануксусной кислоты (V). Выход 0,45 г т. пл. 195—196°C. Полученный гидразон растворим в спирте, нерастворим в эфире и воде.

Найдено %: N 17,34. $C_{13}H_{11}O_2N$. Вычислено %: N 17,42.

Конденсация 2-ацетилбензофурана с тиосемикарбазидом

Первые попытки получить соответствующий тиосемикарбазон кипячением раствора 2-ацетилбензофурана и тиосемикарбазид в этиловом спирте не дали положительных результатов. Конденсация удалась лишь при повышенном давлении в автоклаве при температуре 140°C.

К 0,8 г (0,005 г-мол) 2-ацетилбензофурана и 0,46 г (0,005 г-мол) тиосемикарбазид приливают 80 мл этилового спирта, помещают в автоклав и нагревают в течение 8 часов при температуре 140°C. Дав раствору остыть, выпавший желтый осадок отфильтровывают и 3 раза перекристаллизовывают из спирта. Получается светложелтое вещество — тиосемикарбазон 2-ацетилбензофурана (VI). Выход 0,5 г т. пл. 190—194°C. Полученный тиосемикарбазон растворим в спирте, нерастворим в эфире и воде.

Найдено %: N 17,71. $C_{11}H_{11}ON_3S$. Вычислено %: N 18,00.

3-гуанидино-2,3-дигидробензофуран (VII)

Прежде всего был получен в литературе уже известный оксим бензофурана (2), из которого восстановлением был получен 3-амино-2,3-дигидробензофуран (5). Первые попытки получить соответствующее производное гуанидина кипячением

смеси хлористоводородной соли 3-амино-2,3-дигидробензофурана с цианамидом не дали положительных результатов, конденсацию удалось провести лишь в запаянной ампуле в растворе абсолютного алкоголя при температуре 150° С.

0,5 г (0,003 г-мол) гидрогенхлорида 3-амино-2,3-дигидробензофурана и 0,5 г (0,012 г-мол) цианамида помещают в ампулу из толстого стекла и приливают 20 мл абсолютного алкоголя. Запаянную ампулу нагревают в течении 6 часов при температуре 150° С. После отгонки спирта остается маслянистая масса, которую обрабатывают конц. раствором NaOH и 5 раз экстрагируют 50 мл этилового эфира. В объединенные эфирные вытяжки пропускают CO₂, выпадает белый осадок — карбонат производного гуанидина. Для того, чтобы получить чистый препарат, его 2 раза растворяют в разбавленной HCl, снова обрабатывают конц. раствором NaOH и экстрагируют эфиром. Выход: 0,18 г карбоната 3-гуанидино-2,3-дигидробензофурана с т. пл. 150—151° (с разложением). Полученное соединение гуанидина легко растворимо в воде, трудно растворимо в спирте и эфире. Найдено %: N 17,78. C₉H₁₁ON₃ · H₂CO₃. Вычислено % N 17,57.

1-(бензофурил-2)-этиламин (VIII)

Оксим 2-ацетилбензофурана готовят по указанному в литературе методу и восстанавливают его до амина.

5 г (0,029 г-мол) оксима 2-ацетилбензофурана растворяют в 53 г абсолютного алкоголя и приливают 7 г ледяной уксусной кислоты, а затем небольшими порциями прибавляют 166 г (0,18 г-атом Na) 2,5% амальгамы — Na, следя за тем, чтобы температура не превышала 40—50° С. Во время реакции смесь непрерывно взбалтывают и следят за тем, чтобы реагирующая смесь имела кислую реакцию. После того, как реакция закончилась, полученный продукт разбавляют водой и кислый раствор 2 раза экстрагируют 100 мл эфира, чтобы отделить непрореагировавший оксим. После этого прибавляют конц. раствор NaOH до щелочной реакции и извлекают эфиром полученный амин. В эфирный раствор при охлаждении пропускают газообразный HCl, при этом выпадает кристаллический осадок в виде мелких пластинок — 1-(бензофурил-2)-этиламин. Выход 2,0 г т. пл. 159—162° С.

Найдено %: N 6,96. C₁₀H₁₁ON · HCl. Вычислено %: N 7,10.

1-(бензофурил-2)-этилгуанидин (IX)

1,1 г (0,006 г-мол) гидрогенхлорида 1-(бензофурил-2)-этиламина и 0,7 г (0,016 г-мол) цианамида растворяют в 20 мл

этилового спирта и кипятят на водяной бане в течение 8 часов. Потом спирт отгоняют, маслянистый остаток обрабатывают конц. раствором NaOH и извлекают эфиром свободное основание гуанидина. При пропускании в эфирный раствор сухой CO_2 , выпадает белый аморфный осадок. Чтобы очистить осадок от примесей, его отделяют центрифугированием и 2 раза растворяют в разбавл. HCl, обрабатывают конц. раствором NaOH, извлекают эфиром и осаждают углекислым газом карбонат 1-(бензофурил-2)-этилгуанидина. Выход 0,25 г т. пл. 102—118°C (с разложением). Полученное вещество весьма легко растворимо в воде и спирте, трудно растворимо в эфире.

Найдено %: N 16,03. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}_3 \cdot \text{H}_2\text{CO}_3$. Вычислено %: N 15,85.

ВЫВОДЫ

Чтобы установить зависимость биологической активности производных бензофурана от структуры, были синтезированы некоторые гуанидиновые производные бензофурана и дигидробензофурана. Кроме того были также приготовлены карбонильные производные бензофурана, а именно, гидразоны гидразидов изоникотиновой и циануксусной кислот и тиосемикарбазона.

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Grinšteins, G. Villere, LVU Zinātniskie raksti IX, 143 (1956).
2. R. Stoermer, F. Bartsch, Ber. 33, 3177 (1900).
3. R. Stoermer, M. Schäffer, Ber. 36, 2863 (1903).
4. R. Stoermer, G. Calov, Ber. 34, 775 (1901).
5. R. Stoermer, F. Bartsch, Ber. 39, 496 (1906).

V. Grīnšteins, N. Klipsons

PĒTĪJUMI PAR DAŽU DIBENZOFURANA DERIVĀTU UN CIANKARBONSKĀBJU HIDRAZĪDU IEDARBĪBAS MECHANISMU UZ ACIDOREZISTENTĀM MIKOBĀKTERIJĀM

Iepriekšējos darbos ir pētīta dibenzofurana derivātu un ciankarbonskābju hidrazīdu ietekme uz dažiem augstāko augu, rauga sūnu un dzīvnieku fermentiem (1, 2). Nedaudzi orientējoši pētījumi ir izdarīti arī par dažu šo derivātu ietekmi uz *E. coli* un *Staphylococcus aureus* kultūrām. Turpretīm līdzšinējos pētījumos, tehnisku iemeslu dēļ, pagaidām vēl nemaz nav pētīts šo vielu iedarbības mehānisms uz acidorezistentām baktērijām.

Šinī darbā pirmo reizi ir izsekota dibenzofurana derivātu un ciankarbonskābju hidrazīdu ietekme uz dažu saprofitisko acidorezistentu mikobaktēriju fermentiem. No acidorezistentām mikobaktērijām šinī darbā ir izvēlētas pirmā kārtā *Mycobacterium phlei*, tad *Mycobacterium album* un *Mycobacterium perrugosum*.

Vispirms pētījumos ir noskaidrota ņemto vielu minimālā bakteriostatiskā koncentrācija, kādā šīs vielas vēl iedarbojas uz attiecīgām baktērijām. Pētījumi galvenā kārtā ir izdarīti parastā gaļas — peptona — glicerīna buljona (5% glicerīns) barotnē un Modeļa sintētiskā barotnē (3). 2,0 ml sterilas barotnes ir pievienoti 0,11 — 0,50 ml sterila attiecīgās koncentrācijas pētāmās vielas šķīduma un 1 bakterioloģiskā cilpiņa baktēriju suspensijas fizioloģiskā šķīdumā (10 miljardi/1 ml). Kontroles stobriņos pētāmās vielas šķīduma vietā ņemti 0,11 — 0,50 ml destilēta ūdens. Šādā veidā sagatavo pārbaudes stobriņus ar *Mycobacterium album* un *M. perrugosum* kultūrām, kuras aug difūzi visā barotnē.

Pārbaudes stobriņus vielu iedarbības noteikšanai uz *M. phlei* sagatavo tādejādi, ka 2,0 ml sterilas barotnes pielej 0,11—0,50 ml sterila attiecīgās koncentrācijas vielas šķīduma un uzsēj *M. phlei* kultūras plēvīti vienas bakterioloģiskās cilpiņas lielumā, raugoties, lai iesētais plēvītes gabaliņš nenogrimtu stobriņa dibenā, jo *M. phlei* aug tikai plēvītes veidā barotnes virspusē. Visus stobriņus pēc tam sterili noslēdz un ievieto termostatā 37°.

temperaturā. Eksperimenta rezultāti *M. album* un *M. perrugosum* kulturās nolasīti pēc 1 dienas un 3 dienām, spriežot pēc čuļķojuma pakāpes, salīdzinot ar kontroli. Rezultāti *M. phlei* kulturās nolasīti pēc 5—10 dienām, spriežot pēc plēvītes lieluma, salīdzinot ar kontroli.

Bakteriju augšanas intensitāte kontrolē apzīmēta ar «+++», pilnīga augšanas apturēšana ar «—», starppakāpes ar «++», «+» un «±». Iegūtie rezultāti sakopoti 1. tabulā.

Kā no tabulas redzams, tad ciankarbonskābju hidrazīdi uz saprofitiskām mikobakterijām praktiski nemaz neiedarbojas, pat cianetiķskābes hidrazīds, kurš iedarbojas uz cilvēku tuberkulozes mikobakterijām visai intensīvi, pret šīm saprofitiskām mikobakterijām ir nedarbīgs. Tāpat pret cilvēka tuberkulozes mikobakterijām vēl iedarbīgākais izonikotīnskābes hidrazīds nemaz neietekmē *M. album* un *M. perrugosum*, bet relatīvi vāji *M. phlei*.

Dibenzofurana derivāti, kā tas no tabulas redzams, turpretim ietekmē apskatītās mikobakterijas, sevišķi *M. phlei*. 3-amino-dibenzofurana hidrogenchlorīda iedarbība uz *M. phlei* ir apmēram tādas pašas intensitātes kā iedarbība uz cilvēku tuberkulozes bakterijām, turpretim 3-amino-8-bromdibenzofurans uz cilvēka tuberkulozes mikobakterijām darbojas daudz spēcīgāk (4).

Orientējoši mēģinājumi ar pārējām bakterijām, kā piem. *St. aureus* un *B. coli*, rādīja, ka minētās vielas gandrīz uz šīm bakterijām nemaz neiedarbojas.

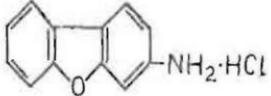
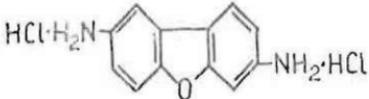
Tālākos pētījumos tad noskaidrota minēto vielu ietekme uz dažām mikobakteriju fermentu sistēmām, lai iegūtu norādījumus par šo vielu darbības mehānismu.

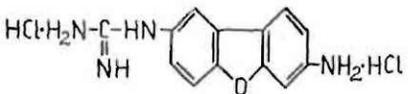
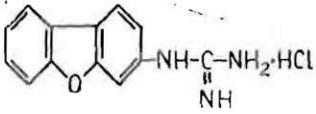
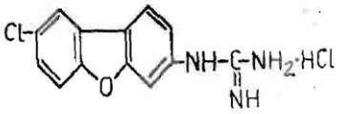
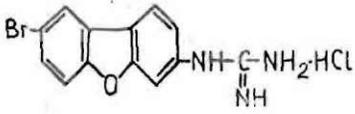
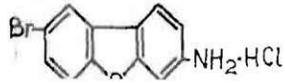
Galvenā kārtā pētīta šo vielu ietekme uz elpošanas fermentiem: katalāzi, peroksīdāzi, citochromoksīdāzi un dehidrogenāzēm. Kā fermentu sistēmas lietotas noteiktas koncentrācijas bakteriju suspensijas fizioloģiskā šķīdumā.

Mycobacterium album un *M. perrugosum* suspensijas pagatavotas šādi. Gaļas-peptona-glicerīna agars mikrobioloģiskos matračos apsēts ar 1 diennakti vecu šķidru bakteriju kultūru un novietots termostatā 37° temperatūrā uz 48 stundām. Bakteriju masa pēc tam noskalota no agara virsmas ar sterilu fizioloģisko šķīdumu un iegūtā suspensija nocentrifugēta. Centrifugēšana atkārtota 3 reizes, katru reizi samaisot bakteriju masu ar svaigu sterilu fizioloģisko šķīdumu. Nocentrifugētā un izskaloatā bakterijas masa savākta sterilā kolbiņā un pagatavota suspensija fizioloģiskā šķīdumā ar titru 10 miljardi bakteriju šūnu 1 ml suspensijas (suspensija pagatavota, salīdzinot ar optisku standartu).

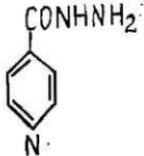
M. phlei kultura suspensijas iegūšanai audzēta gaļas-peptona-glicerīna buljonā 20 dienas +37° temperatūrā. Bakteriju

Dibenzofurana derivātu un ciankarbonskābju hidrazīdu bakteriostatiskā iedarbība uz *Mycobacterium phlei*, *M. album* un *M. perrugosum*

Pārbaudītās vielas	Bakterija	Iedarbības laiks dienās	Gaļas-peptona-glicerīna buljona barotne					Modeļa sintētiskā barotne					
			Pārbaudīto vielu konc.					Pārbaudīto vielu konc.					
			1:5000	1:10000	1:50000	1:100000	1:500000	1:5000	1:10000	1:50000	1:100000	1:500000	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
	M. ph.	5 d.	—	—	—	—	+++	—	—	—	—	+++	
		10 d.	—	—	—	—	+++	—	—	—	—	+++	
	M. alb.	1 d.	±	±	+++				—	—	+++		
		3 d.	+++	+++	+++				—	+++	+++		
	M. perr.	1 d.	±	±	+++				—	—	—	+++	
		3 d.	+	+++	+++				—	+++	+++		
	M. ph.	5 d.	—	—	+++								
		10 d.	—	—	+++				—	—	±	+++	
	M. alb.	1 d.	+++						—	±	+		
		3 d.	+++						—	+++	+++	+++	
	M. perr.	1 d.	+++						—	±	+++		
		3 d.	+++						—	+++			

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
 <chem>NC(=N)Nc1ccc2c(c1)oc3cc(N)cc3o2.Cl</chem>	M. ph.	5 d. 10 d.	— —	— —	+++ +++			— —	— —	± +++	+++ +++	
	M. alb.	1 d. 3 d.	+ +	+ +	+++ +++			— —	— —	± +++	+++ +++	
	M. perr.	1 d. 3 d.	— —	— —	+++ +++			— —	— —	± +++	+++ +++	
 <chem>NC(=N)Nc1ccc2c(c1)oc3cc(N)cc3o2.Cl</chem>	M. ph.	5 d. 10 d.	— —	— —	— —	— —	++ +++	— —	— —	— —	— —	+++ +++
	M. alb.	1 d. 3 d.	— —	— —	+++ +++			— ±	— +++	± +++	+++ +++	+++ +++
	M. perr.	1 d. 3 d.	— —	— —	+++ +++			— ±	— —	— +++	+++ +++	+++ +++
 <chem>NC(=N)Nc1ccc2c(c1)oc3cc(Cl)cc3o2.Cl</chem>	M. ph.	5 d. 10 d.	— —	— —	— —	± +++	+++ +++	— —	— —	— —	— —	+++ +++
	M. alb.	1 d. 3 d.	— —	— —	— —	± +++	+++ +++	— —	— —	+++ +++	+++ +++	
	M. perr.	1 d. 3 d.	— —	— —	— —	± +++	+++ +++					
 <chem>NC(=N)Nc1ccc2c(c1)oc3cc(Br)cc3o2.Cl</chem>	M. ph.	5 d. 10 d.	— —	— —	± —	+++ +++			— —	— —	+++ +++	
	M. alb.	1 d. 3 d.										
	M. perr.	1 d. 3 d.										
 <chem>NC(=N)Nc1ccc2c(c1)oc3cc(Br)cc3o2.Cl</chem>	M. ph.	5 d. 10 d.	— —	± ±	+++ +++			— —	— —	+++ +++		
	M. alb.	1 d. 3 d.			+++ +++							

NC-CH ₂ -CONHNH ₂	M. ph.	5 d. 10 d.					+++ +++			
	M. alb.	1 d. 3 d.					- +++	+++		
	M. perr.	1 d. 3 d.					± ±	++ +++		
(?) NC-CH-CONHNH ₂ NC-CH-CONHNH ₂	2)	M. ph.	5 d. 10 d.				± +++	+++		
	M. alb.	1 d. 3 d.					-	++ ++		
	M. perr.	1 d. 3 d.					- ±	+ +++		
NC-CH-CONHNH ₂ CH ₂ -CONHNH ₂	1)	M. ph.	5 d. 10 d.				± ±	+++ +++		
	M. alb.	1 d. 3 d.					- -	+++ +++		
	M. perr.	1 d. 3 d.					± -	+ +++		
NO ₂ NC-CH-CONHNH ₂	1)	M. ph.	5 d. 10 d.				+++ +++	+++ +++		
	M. alb.	1 d. 3 d.					± -	+++ +++		
	M. perr.	1 d. 3 d.					- -	+++ +++		
C ₆ H ₅ NC-CH-CONHNH ₂	M. ph.	5 d. 10 d.					++ ++			
	M. alb.	1 d. 3 d.					+++ +++			
	M. perr.	1 d. 3 d.					± +++	+++ +++		

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	M. ph.	5 d. 10 d.	— —	— —	± ±	+++ +++			— —		± +	+++ +++
	M. alb.	1 d. 3 d.	+++ +++					— +++	+++			
	M. perr.	1 d. 3 d.	+++ +++					± ±	+++ +++			
Kontrolē	M. ph.	5 d. 10 d.	+++ +++					+++ +++				
	M. alb.	1 d. 3 d.	+++ +++					+++ +++				
	M. perr.	1 d. 3 d.	+++ +++					+++ +++				

1) Zemākā konc. 1:2500, nākošā konc. 1 : 5000

2) Zemākā konc. 1:1500, nākošā konc. 1 : 3000.

nasa pēc tam nofiltrēta no barotnes, vairākas reizes izskalota ar sterilu fizioloģisko šķīdumu un saberzta sterilā porcelāna pestiņā homogēnā putriņā. No iegūtās bakteriju putriņas pagatavota suspensija fizioloģiskā šķīdumā ar titru 10 miljardi bakteriju šūnu 1 ml suspensijas. Suspensijas pēc tam uzglabātas ar vates aizbāžņiem aiztaisītās kolbiņās istabas temperatūrā.

**DAŽU DIBENZOFURANA DERIVATU UN IZONIKOTINSKĀBES
HIDRAZĪDA IETEKME UZ MYCOBACTERIUM PHLEI, M. ALBUM,
M. PERRUGOSUM KATALAZES AKTIVITĀTI**

Visās minētās bakteriju kultūrās atrasta aktīva katalāze. Katalāzes aktivitāte bakteriju suspensijās noteikta ar jodometrisko metodi pēc Peršina variācijas (5). Mazos stobriņos ($4,5 \times 1,5$ cm) iepilda pa 2,5 ml bakteriju suspensijas + 2,5 ml destilēta ūdens (kontrolē) vai 2,5 ml bakteriju suspensijas + 2,5 ml attiecīgās koncentrācijas pētāmās vielas šķīduma (analīze). Stobriņus atstāj istabas temperatūrā 2 stundas. Pēc tam sagatavo atbilstošu skaitu 250 ml smailkolbas, katrā iepilda 82,0 ml destilēta ūdens + 10,0 ml fosfāta bufera (pH 6,9) + 3,0 ml 1,5% H_2O_2 . Pēc 2 stundu ekspozīcijas mazos stobriņus iemet smailkolbās un ātri sajauc stobriņu saturu ar kolbas saturu. Pēc tam ar pipeti no katras smailkolbas noņem 10 ml parauga reakcijas sākuma momentā, pēc 10, 20, 30 un 60 minūtēm. Noņemtos paraugus ielej 250 ml smailkolbās, kurās iepriekš ielieti 10,0 ml 0,1 N H_2SO_4 . Pēc tam katrā kolbā ielej 10 ml 10% svaigi pagatavota KJ šķīduma un 1 pilieni piesātināta amonija molibdata šķīduma. Izdalījušos jodu pēc dažām minūtēm notitrē ar 0,01 N $Na_2S_2O_3$. Katalāzes aktivitāti raksturo reakcijas ātruma konstante K, ko aprēķina attiecīgiem laika momentiem (10, 20, 30, 60 minūtēm) pēc formulas:

$$K = \frac{2,303}{t} (\lg a - \lg b)$$

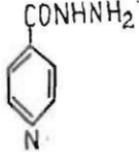
t — iedarbības laiks minūtēs,

a — 0,01 N $Na_2S_2O_3$ daudzums ml, kas iztitrēts reakcijas sākuma momentā,

b — 0,01 N $Na_2S_2O_3$ daudzums ml, kas iztitrēts pēc laika t.

No atrastajām konstantēm aprēķina vidējo K lielumu. Bez tam katalāzes aktivitāti aprēķina pēc Eilera, tikai ar to starpību, ka aprēķina ne uz 1 g fermenta, bet uz 1 ml bakteriju suspensijas vai uz 1 miljardu šūnu. Ērtības labad iegūto skaitli pareizina ar 10000.

Katalāzes aktivitāte = $\frac{10000 K}{\text{ml suspensijas (vai miljardi šūnu)}}$
Rezultāti sakopoti 2. tabulā.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
	M. ph.	5 d. 10 d.	— —	— —	± ±	+++ +++			— —	— —	± ±	+ +	+++ +++
	M. alb.	1 d. 3 d.	+++ +++					— +++	+++ +++				
	M. perr.	1 d. 3 d.	+++ +++					± ±	+++ +++				
Kontrola	M. ph.	5 d. 10 d.	+++ +++					+++ +++					
	M. alb.	1 d. 3 d.	+++ +++					+++ +++					
	M. perr.	1 d. 3 d.	+++ +++					+++ +++					

1) Zemākā konc. 1:2500, nākošā konc. 1:5000

2) Zemākā konc. 1:1500, nākošā konc. 1:3000.

masa pēc tam nofiltrēta no barotnes, vairākas reizes izskalota ar sterilu fizioloģisko šķīdumu un saberzta sterilā porcelāna pestiņā homogēnā putriņā. No iegūtas bakteriju putriņas pagatavota suspensija fizioloģiskā šķīdumā ar titru 10 miljardi bakteriju šūnu 1 ml suspensijas. Suspensijas pēc tam uzglabātas ar vates aizbāžņiem aiztaisītās kolbiņās istabas temperatūrā.

**DAZU DIBENZOFURANA DERIVATU UN IZONIKOTINSKĀBES
HIDRAZĪDA IETEKME UZ MYCOBACTERIUM PHLEI, M. ALBUM,
M. PERRUGOSUM KATALAZES AKTIVITĀTI**

Visās minētās bakteriju kulturās atrasta aktīva katalāze. Katalāzes aktivitāte bakteriju suspensijās noteikta ar jodometrisko metodi pēc Peršina variācijas (5). Mazos stobriņos (4,5×1,5 cm) iepilda pa 2,5 ml bakteriju suspensijas +2,5 ml destilēta ūdens (kontrolē) vai 2,5 ml bakteriju suspensijas +2,5 ml attiecīgās koncentrācijas pēlamās vielas šķīduma (analīze). Stobriņus atstāj istabas temperatūrā 2 stundas. Pēc tam sagatavo atbilstošu skaitu 250 ml smailkolbas, katrā iepilda 82,0 ml destilēta ūdens +10,0 ml fosfāta bufera (pH 6,9) +3,0 ml 1,5% H₂O₂. Pēc 2 stundu ekspozīcijas mazos stobriņus ņem smailkolbās un ātri sajauc stobriņu saturu ar kolbas saturu. Pēc tam ar pipeti no katras smailkolbas ņem 10 ml parauga reakcijas sākuma momentā, pēc 10, 20, 30 un 60 minūtēm. Ņemtos paraugus ielej 250 ml smailkolbās, kurās iepriekš ielieti 10,0 ml 0,1 N H₂SO₄. Pēc tam katrā kolbā ielej 10 ml 10% svaigi pagatavota KJ šķīduma un 1 pilieni piesātināta amonija molibdata šķīduma. Izdalījušos jodu pēc dažām minūtēm notitrē ar 0,01 N Na₂S₂O₃. Katalāzes aktivitāti raksturo reakcijas ātruma konstante K, ko aprēķina attiecīgiem laika momentiem (10, 20, 30, 60 minūtēm) pēc formulas:

$$K = \frac{2,303}{t} (\lg a - \lg b)$$

t — iedarbības laiks minūtēs,

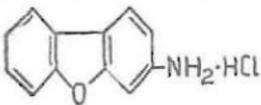
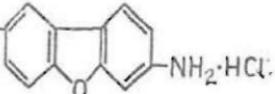
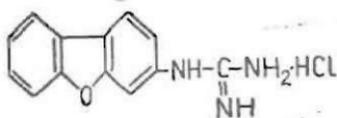
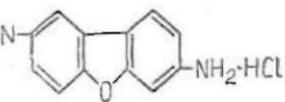
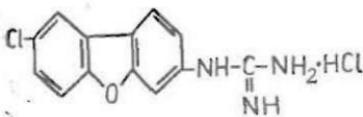
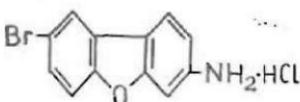
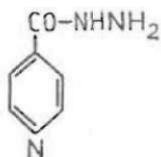
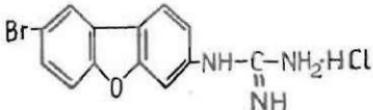
a — 0,01 N Na₂S₂O₃ daudzums ml, kas iztitrets reakcijas sākuma momentā,

b — 0,01 N Na₂S₂O₃ daudzums ml, kas iztitrets pēc laika t.

No atrastajām konstantēm aprēķina vidējo K lielumu. Bez tam katalāzes aktivitāti aprēķina pēc Eilera, tikai ar to starpību, ka aprēķina ne uz 1 g fermenta, bet uz 1 ml bakteriju suspensijas vai uz 1 miljardu šūnu. Ērtības labad iegūto skaitli pareizina ar 10000.

Katalāzes aktivitāte = $\frac{10000 K}{\text{ml suspensijas (vai miljardi šūnu)}}$
Rezultāti sakopoti 2. tabulā.

Dibenzofurana derivātu un izonikotīnskābes hidrazīda ietekme uz
Mycobacterium phlei katalāzes aktivitāti

Pārbaudītās vielas	Minimālā bakterio- statiskā koncentr. ¹	Pārbaudei lietotā vielas koncentr.	K	Katalāzes aktivit.	
				pēc Eilera ²	% pēc Eilera
	1:100000	1:50000	0,035	14,0	100
$\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{N}$ -  - $\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	1:10000	1:5000	0,027	10,8	77,0
	1:50000	1:5000	0,022	8,8	62,8
$\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{N}$ -  - $\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	1:10000	1:5000	0,033	13,2	94,3
	1:50000	1:10000	0,000	0,0	0,0
	1:50000	1:50000	0,002	0,8	5,7
	1:50000	1:100000	0,013	5,2	37,1
	1:50000	1:250000	0,040	16,0	114,3
	1:5000	1:5000	0,036	14,4	100,3
	1:10000	1:5000	0,039	15,6	111,4
Kontrole			0,035	14,0	100,0
	1:10000	1:10000	0,012	4,8	27,9
			0,045	17,2	100,0
Kontrole					

¹ Minimalā vielas koncentrācija, pie kuras glicerīna buljona barotnē pēc 10 dienām vērojama pilnīga augšanas apstāšanās.

² Katalāzes aktivitāte uz 1 miljardu šūnu.

Kā no tabulas redzams, 3-aminodibenzofurāna hidroģenchlorīds un arī 3-amino-8-bromdibenzofurāna hidroģenchlorīds minimālā bakteriostatiskā koncentrācijā praktiski neietekmē katalāzes aktivitāti. 3,8-diaminodibenzofurāna hidroģenchlorīds un 3-guanidīnodibenzofurāna hidroģenchlorīds darbojas vāji.

Ļoti spēcīgi jau minimālā bakteriostatiskā koncentrācijā darbojas 3-guanidīno-8-chloridibenzofurāna hidroģenchlorīds, kura darbība ir konstatējama pat vēl lielākā atšķaidījumā. Izoikotīnskābes hidrazīds pat koncentrācijās, kuras ir augstākas ar minimālo bakteriostatisko koncentrāciju, katalāzi neietekmē.

Mycobacterium phlei katalāze darbojas tikai šūnu iekšienē, apkārtējā vidē katalāzi konstatēt nevar. Vielu iedarbība uz katalāzi ir atkarīga no to difūzijas ātruma bakteriju šūnās, tāpēc arī novēro, ka, vielas atstājot ilgāki kontaktā ar bakteriju šūnām, šo vielu ietekme pastiprinās. *M. phlei* kulturās katalāzes aktivitāte atkarībā no kultūras vecuma mainas visai maz.

3-guanidīno-8-chloridibenzofurāna hidroģenchlorīda ietekme ir pārbaudīta arī uz *M. album* un *M. terrugosum* katalāzes aktivitāti (3. tabula).

Svarīgi atzīmēt, ka *Staphylococcus aureus* un *B. coli* kulturās, kas arī satur darbīgu katalāzi, katalāze nemaz netiek ietekmēta no minētām vielām, kuras arī nemaz neietekmē šo bakteriju augšanu.

3. tabula
3-guanidīno-8-chloridibenzofurāna hidroģenchlorīda ietekme uz *Mycobacterium album* un *M. terrugosum* katalāzes aktivitāti*.

Vielas koncentrācija	<i>M. album</i>			<i>M. terrugosum</i>		
	K	Katalāzes aktiv.		K	Katalāzes aktiv.	
		pēc Eilera	% pēc Eilera		pēc Eilera	% pēc Eilera
Kontrole	0,020	8,0	100,0	0,052	20,8	100,0
1 : 10000	0,00	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0
1 : 20000	0,00	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0
1 : 50000	0,00	0,0	0,0	0,007	2,8	13,5
Kontrole	0,140	56,0	100,0	0,017	6,8	100,0
1 : 100000	0,002	0,8	1,4	0,007	2,8	41,2
1 : 250000	0,009	3,6	6,4	0,024	9,6	141,2

* Vielas minimālā bakteriostatiskā koncentrācija pēc 3 dienu iedarbības (glicerīna buljona barotnē) ir 1 : 50000.

DIBENZOFURANA DERIVATU IETEKME UZ M. PHLEI, M. ALBUM M. PERRUGOSUM PEROKSIDAZES AKTIVITĀTI

Peroksidazes aktivitāte noteikta pēc Peršina modificētās Vilšetera pirogalola metodes (5). Noteikšanu izdara parastajos stobriņos. Analīzes stobriņā iepilda 0,5 ml bakteriju suspensijas + 0,5 ml attiecīgas koncentrācijas pētāmās vielas šķīduma. Divos kontroles stobriņos iepilda pa 0,5 ml bakteriju suspensijas + 0,5 ml destilēta ūdens. Stobriņus novieto termostatā 37° temperatūrā uz 2 stundām. Pēc tam katrā stobriņā ielej pa 10 ml fosfāta bufera ar pH 7,2, 0,25 ml 0,5% pirogalola un 0,25 ml 1% H₂O₂. Vienā no kontroles stobriņiem H₂O₂ vietā pielej 0,25 ml destilētu H₂O. H₂O₂ pielikšanas momentā uzņem laiku un atzīmē krāsojuma parādīšanās ātrumu un tā intensitāti. Novērošanu turpina 1 stundu istabas temperatūrā.

Visu pārbaudīto bakteriju suspensijās var konstatēt aktīvu peroksidāzi, bet neviena pārbaudītā viela bakteriostatiskās koncentrācijās neietekmē peroksidazes aktivitāti.

Tālākos mēģinājumos no elpošanas fermentiem pētīta vēl citochromoksīdāzes darbība. Citochromoksīdāzes aktivitāte noteikta pēc Peršina metodes (5), lietojot p-fenilendiamīnu un α-naftolu. Nevienā no minētām mikobakterijām nevarēja tomēr konstatēt citochromoksīdāzi.

DIBENZOFURANA DERIVATU IETEKME UZ M. PHLEI, M. ALBUM UN M. PERRUGOSUM DEHIDROGENAŽU AKTIVITĀTI

Bakteriju dehidrogenāžu aktivitāte noteikta pēc Tunberga metodes Tunberga aparatā ar metilenzilo (5). Tunberga stobriņa galvenā atzarojumā ielej pa 0,5 ml bakteriju suspensijas un 0,5 ml destilēta ūdens (kontrolē). Analīzes stobriņos ūdens vietā ielej pa 0,5 ml attiecīgas koncentrācijas pētāmās vielas šķīduma. Stobriņus ievieto termostatā 37° temperatūrā uz 2 stundām. Pēc tam stobriņu galvenā atzarojumā ielej pa 1,0 ml fosfāta bufera ar pH 7,4 un 0,5 ml substrāta šķīduma. Stobriņu sānatzarojumā ielej pa 1,0 ml metilenzilās ūdens šķīduma koncentrācijā 1 : 50000. Stobriņus pievieno Tunberga aparatam un evakuē līdz 10 mm Hg spiediena. Pēc evakuēšanas Tunberga aparātu ievieto ūdens vannā 37° temperatūrā. Kad šķīdumi ir sasīlusi līdz minētai temperatūrai, aparātu izņem no ūdensvannas un, sagriežot pa 90°, sajauc abu stobriņu atzarojumu saturu. Sajaukšanas momentu atzīmē pēc hronometra, aparātu atkal novieto ūdens vannā (37°) un pēc tam atzīmē metilenzilās pilnīgas atkrāsošanās laiku, kas raksturo fermenta aktivitāti. Ja atkrāsošanās 24 stundu laikā nenotiek, tad dehidrogenāzi uzskata kā inaktīvu. Attiecīgo dibenzofurana derivātu ietekmi

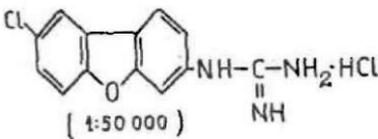
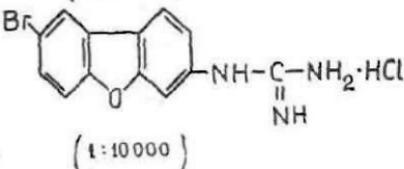
pārbaudīja uz glutamīnskābes, glikozes, etilalkohola, glicerīna, ābolskābes un skudrskābes dehidrogenāzēm.

Dehidrogenāžu aktivitāte aprēķināta pēc formulas $A = \frac{T_k}{T_a} \cdot 100$, kur A — aktivitāte, T_k — kontroles atkrāsošanās laiks, T_a — analīzes atkrāsošanās laiks.

M. phlei dehidrogenāžu aktivitāti ietekmē tikai 3-guanidīno-8-chlor- un 3-guanidīno-8-bromdibenzofurāna hidrogenchlorīds (4. tabula).

4. tabula

Dažu dibenzofurāna derivātu ietekme uz *Mycobacterium phlei* dehidrogenāžu aktivitāti

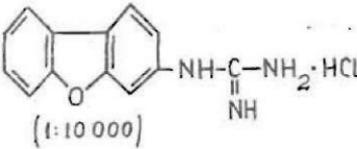
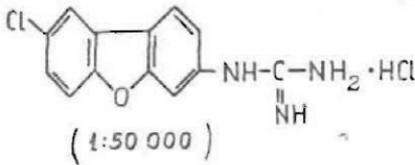
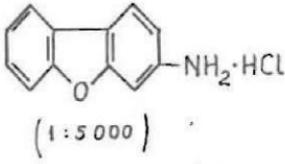
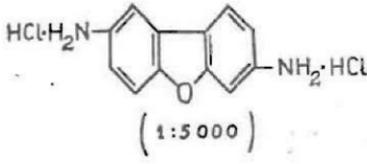
Dehidrogenāzes	Aktivitāte %				
	Glutamīnskābes dehidrogenāze	Glikozes dehidrogenāze	Etilalkohola dehidrogenāze	Skudrskābes dehidrogenāze	Glicerīna dehidrogenāze
Vielas (minimālā bakteriostatiskā koncentrācijā)					
Kontrole	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
 (1:50 000)	32,5	32,1	21,9	32,5	25,7
 (1:10 000)	15,4	31,8	31,8	64,7	—

M. album dehidrogenāžu aktivitāti ietekmē turpretim arī 2,6-diaminodibenzofurāna hidrogenchlorīds un 2-aminodibenzofurāna hidrogenchlorīds (5. tabula).

Kā redzams, minētās vielas selektīvi ietekmē attiecīgas dehidrogenāžu grupas.

Darba beigās ir pārbaudīta arī dibenzofurāna derivātu ietekme uz lipāzes aktivitāti. Lipāzes aktivitāte ir noteikta pēc Peršīna¹ aprakstītās metodes (5). Neviena no pārbaudītām vielām tomēr M. phlei lipāzes aktivitāti neietekmē.

Dažu dibenzofurana derivātu ietekme uz *Mycobacterium album*
dehidrogenažu aktivitāti

Dehidrogenāzes	Aktivitāte %			
	Glutāmin- skābes de- hidrogenāze	Glikozes de- hidrogenāze	Etilalkohola dehidro- genāze	S. adrs. kābes dehidro
Vielas un to koncentrācija				
Kontrole	100,0	100,0	100,0	100,0
 <p>(1:10 000)</p>	14,3	33,3	100,0	100,0
 <p>(1:50 000)</p>	—	—	—	0,0
 <p>(1:5 000)</p>	—	—	0,0	0
 <p>(1:5 000)</p>	0,0	—	—	—

В. Гринштейн и Н. Клипсон

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИБЕНЗОФУРАНА И ГИДРАЗИДОВ ЦИАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА МИКОБАКТЕРИИ.

В работе изучено влияние производных amino- и гуанидино-дибензофуранов и гидразидов цианкарбонных кислот на *Mycobacterium phlei*, *Mycobacterium album*, *Mycobacterium perrugosum*.

Amino- и гуанидинопроизводные дибензофурана препятствуют размножению вышеуказанных микобактерий, но это препятствие выражено несколько слабее, чем на *Mycobacterium tuberculosis* человеческого типа. Напротив, гидразид циануксусной кислоты и его производные на эти бактерии не влияют. Очень слабо действует также и гидразид изоникотиновой кислоты. Это свидетельствует о том, что гидразид циануксусной кислоты, совершенно как и гидразид изоникотиновой кислоты, действует очень избирательно, только на патогенные *Mycobacterium tuberculosis* человеческого типа, но не на родственные сапрофитические микобактерии.

При изучении влияния упомянутых веществ на каталазу *Mycobacterium phlei*, *M. album*, *M. perrugosum*, выяснилось, что в минимальной бактериостатической концентрации единственно только один 3-гуанидино-8-хлордибензофуран сильно влияет на активность каталазы *M. phlei*, *M. album*, и *M. perrugosum*. Это, кажется, частично определяет и механизм действия этого вещества.

3-гуанидино-8-хлордибензофуран и 3-гуанидино-8-бромдибензофуран в минимальной бактериостатической концентрации влияют также и на действие дегидрогеназы глютаминовой кислоты, глюкозы, этилового спирта, муравьиной кислоты и глицерина упомянутых микобактерий. На активность дегидрогеназ *M. album* частично влияет 2,6-диаминдибензофуран и 2-аминдибензофуран.

Остальные испытанные соединения в минимальной бактериостатической концентрации не влияют на действие каталазы, пероксидазы, дегидрогеназ и липаз упомянутых микобактерий.

ЛИТЕРАТУРА

1. *B. Гринштейнс, Э. Вальдштейне*, LVU Zinātniskie raksti IX, 155, (1956).
2. *V. Grinšteins, G. Villere*, LVU Zinātniskie raksti IX, 143 (1956).
3. *Л. М. Модель*, Биология и биохимия туберкулезных микобактерий 98 стр. (1952) Издательство Академии Медицинских Наук СССР. Москва.
4. *S. Barry, L. O. Rourke*, Nature 160, 800 (1947) (С. А. 42, 2314, 1948).
5. *П. Н. Першин*, Влияние химиотерапевтических веществ на бактериальные ферменты (1952). Медгиз — 1952 — Москва.

В. П. Карливан, Г. Ф. Закис, Ю. А. Золднер и О. А. Витол

ОКИСЛЕНИЕ ТИОЛИГНИНОВОГО КОМПЛЕКСА ДО ВАНИЛИНА

Важным средством изучения строения лигнина и химизма сульфитной и сульфатной варки древесины на целлюлозу является окисление лигнина. Вопросам окисления лигнина и изучению продуктов окисления посвящено большое число работ. Однако, в основном они касаются окисления древесины и различных препаратов лигносульфоновых кислот, в связи с изучением химизма сульфитной варки. Работ по окислению щелочных лигнинов и тиолигнинов сульфатной варки в литературе немного.

Б. Хольмберг (1) подверг окислению перекисью водорода тиолигнин, изолированный из отработанных щелоков производственных варок. Спиртонорастворимый «щелочный лигнин» (10,7% OCH_3 , 2,5% S) дал 5,5% муравьиной и 7,0% уксусной кислот и небольшое количество малоновой и янтарной кислот. Спиртонерастворимая часть тиолигнина — « α -щелочной лигнин» (12,3% OCH_3 , 1,95% S) дала 10,5% уксусной, 4,5% муравьиной и 2% янтарной кислот. Судя по образовавшимся продуктам, процесс окисления зашел слишком далеко, ввиду жесткости примененных автором условий окисления.

И. Пирл (2) проводил окисление щелочного лигнина лиственной древесины щелочным раствором серноокислой окиси меди. Щелочной лигнин дал при окислении 3,7% ванилина и 11,5% сирингальдегида от лигнина. Бренек (3) получил ванилин из отработанных черных щелоков сульфатной варки.

Наилучшим способом окисления лигнина, позволяющим выделить наибольшие количества ароматических продуктов, в частности ванилина, в литературе последнего времени признается метод мягкого окисления нитробензолом в присутствии щелочи.

П. Н. Одинцов и З. Н. Крейцберг (4) провели окисление щелочного лигнина щелочным нитробензолом. Выход ванилина составил 13,87%, в то же время при окислении древесины его получается при тех же условиях 21,78%, а окисление серноокис-

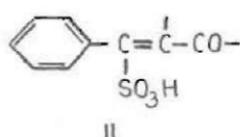
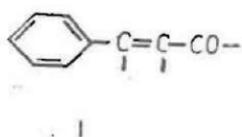
лотного лигнина дает лишь 1,5% ванилина. Авторы заключают из этого факта, что щелочной лигнин значительно ближе к природному, чем сернокислотный.

Т. Энквист при окислении очищенной спирторастворимой части сульфатного тиолигнина получил ванилин с выходом 9,6% (5).

Выход ванилина, получаемого окислением твердых остатков и высаженных лигнинов, с углублением варочного процесса снижается, что вызывается частичным деметоксилированием и уплотнением лигнина при щелочных способах варки (6). Снижение выхода ванилина из тиолигнина наблюдается также в случае, если древесина перед сульфатной варкой подвергалась достаточно жесткой кислотной обработке (7).

Приведенные данные показывают, что выход ванилина при окислении щелочных и сульфатных лигнинов значительно более низок, чем соответствующие выходы из природного лигнина древесины (8), что указывает на разрушение при щелочной обработке значительной части элементов, могущих образовывать ванилин, с дальнейшим уплотнением лигнина.

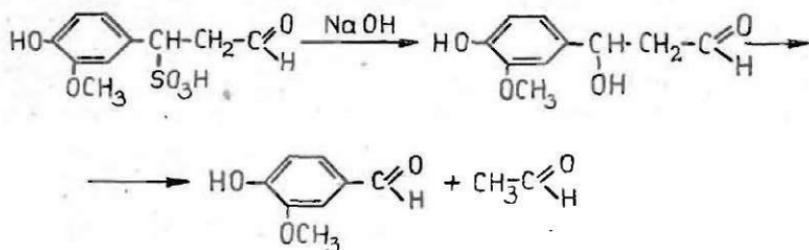
В связи с этим, необходимо кратко остановиться на механизме образования ванилина при окислении лигнина, предложенный для лигносульфоновых кислот (9, 10). Известно, что выход ванилина при окислении лигносульфоновых кислот увеличивается с ростом содержания серы в лигносульфонатах (9, 11). Вместе с этим растет и количество образовавшегося ацетальдегида (12). Исследования проведенные с модельными веществами (13) показали, что образование ароматических и алифатических альдегидов при действии щелочи возможно в случае наличия группировок типа (I) или их сульфопроизводных (II):



Повидимому, количество группировок с таким строением боковой цепи возрастает с повышением степени сульфитирования лигнина.

По Гибберту (9) процесс одновременного образования ванилина и ацетальдегида из лигносульфоновых кислот протекает следующим образом: сульфогруппа замещается на гидр-

скисляющую с образованием продукта способного к обратной альдольной конденсации:



К. Кратцлем показано, что при обработке щелочами часть лигносульфоновых кислот теряет серу и образуют фенольные соединения, при окислении которых наблюдается почти количественный выход ванилина (14). Следует отметить, что строение лигносульфоновых кислот до сих пор остается неясным и ни одна из предложенных теорий (15) не может считаться полностью доказанной.

Что же касается химизма щелочной и сульфатной варки древесины на целлюлозу, то он еще менее изучен. При сульфатной варке активным компонентом варочного щелока, участвующим в реакциях с лигнином, является сульфид натрия, ускоряющий процесс варки и улучшающий показатели целлюлозы. Согласно исследованиям Э. Хеглунда и сотрудников (16), подавляющая часть связываемой с лигнином серы при сульфатной варке находится в виде сульфидной. Ее присоединение, по мнению Э. Хеглунда (17, 18) происходит по тем же реакционным группам лигнина, по которым идет присоединение —SO₃H группы при сульфитной варке.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нами проведена серия варок древесины сосны со щелоками различной сульфидности. При подборе режима варок мы исходили из работы Гансона (19), нашедшего, что с увеличением относительного содержания гидросульфида натрия в варочном щелоке, количество связываемой с лигнином серы в процессе варки возрастает.

Варки проводились в батарее автоклавов, обогреваемых общей масляной баней при температуре 170° в течение 1,5 часов. Подъем температуры 1 час 10 мин. Модуль 6 : 1. Расход активной щелочи, в единицах едкого натра, для всех варок составлял 30,0% .В полученной массе определялось содержание лигнина Класона и серы, а также выход. Из черных щелоков выделялись лигнины подкислением соляной кислотой и производи-

лась их очистка, как описано в экспериментальной части. Далее полученные препараты лигнинов были разделены на эфирорастворимую часть (ЭР), спирторастворимую (СР) и остаток нерастворившийся в этиловом спирте (СН). В полученных препаратах лигнина, а также во фракциях определено содержание органически связанной серы.

Твердые остатки после отделения щелока и основательной промывки, а также выделенные остатки лигнина, были подвергнуты окислению щелочным раствором нитробензола в течение 3 часов при 160° .

Экспериментальные данные подтвердили указанную зависимость, найденную Гансоном, но полученная нами кривая содержания серы в лигнине, высаженном из черных щелоков, располагается несколько ниже (рис. 1).

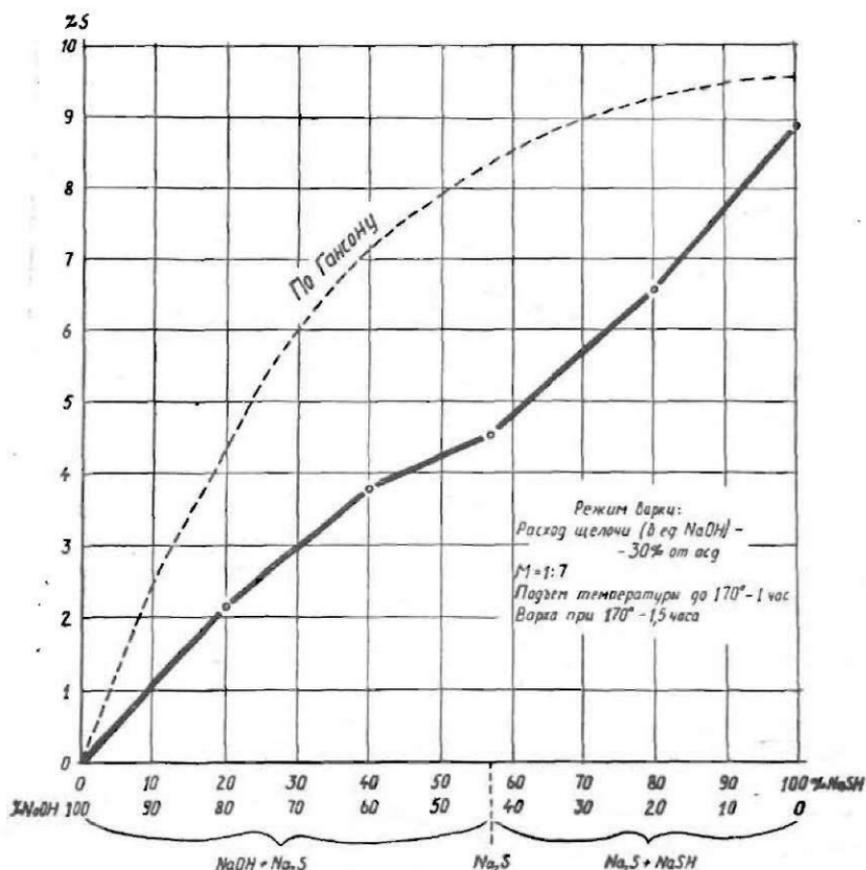


Рис. 1. Содержание серы в тиолигнинах в зависимости от сульфидности варочного щелока.

Результаты варки древесины со щелочами разной сульфидности и данные окисления остатков нитробензолом в щелочной среде

№№ варки	Состав варочного щелока, %		Выход остатка в % от загруз. древесины	Содержание лигнина, в %	Содержание серы, в % на лигнин остатка	Данные окисления нитробензолом			
	NaOH	NaSH				получено безольного экстракта, в % к лигнину	содержание ванилина в экстракте, в %	Выход ванилина и лигнину остатка, в %	
112	100	0	41,0	13,07	нет	34,79 37,50	34,84 29,49	12,12 11,07	
113	80	20	42,7	4,01	2,08	44,27 47,33	27,46 27,34	12,16 12,94	
116	60	40	42,8	4,85	3,60	—	—	—	
117*	43	57	47,1	7,46	3,97	24,86 26,46	33,91 30,0	7,33 8,85	
119	20	80	53,2	17,30	5,62	—	—	—	
121	0	100	67,8	33,09	7,30	19,19 17,31	34,51 36,14	5,56 4,79	

* Варка проводилась с раствором Na_2S .

С увеличением относительного содержания гидросульфида натрия в варочном щелоке степень провара, выражающаяся в содержании лигнина в твердом остатке, ухудшается. Как видно из приведенных в табл. 1 данных, варка с раствором гидросульфида натрия, при выбранном режиме варки дала остаток с очень высоким содержанием лигнина. Такой сульфидированный в твердой фазе лигнин легко переводится в раствор обработкой 5%-ным раствором натра при 90° .

Содержание серы в твердых остатках, в пересчете на лигнин, для сульфатных варок составило около 2,1—4,0%. При обработке гидросульфидом натрия содержание серы достигало 7,3%.

Результаты окисления твердых остатков нитробензолом в щелочной среде показывают, что обработка древесины гидросульфидом натрия препятствует образованию ванилина из лигнина при его дальнейшем окислении. Из твердых остатков натронной варки (№ 112) и сульфатной варки с сульфидностью щелока 40% (№ 113) получен ванилин с почти одинаковым выходом. Лигнин твердого остатка гидросульфидной варки дал лишь 5,17% ванилина.

Результаты окисления фракций лигнинов (табл. 2, рис. 2) также подтверждают, что с увеличением содержания органически связанной серы в тиолигнинах сульфатных и гидросульфидных варок выход ванилина при окислении их снижается.

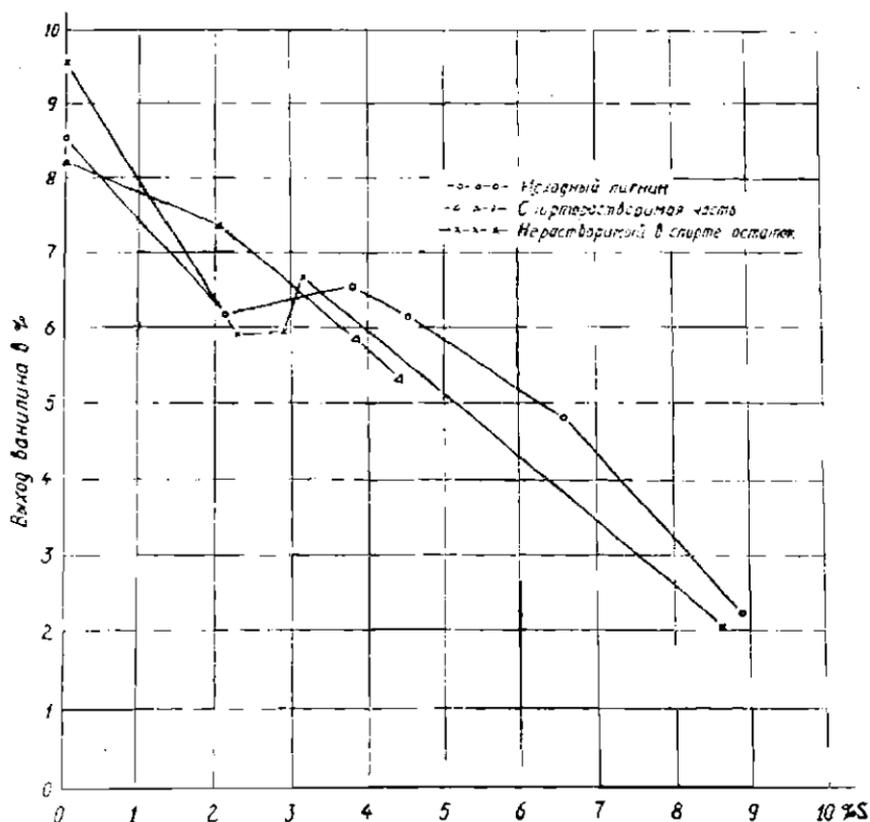


Рис. 2. Выход ванилина при окислении в зависимости от содержания серы в тиолигнинах.

Полученные данные свидетельствуют о том, что присоединение серы при сульфатной варке может идти по другим реакционно-способным группам лигнина древесины нежели при сульфитной варке, с образованием сернистых соединений, снижающих выход ванилина при мягком окислении тиолигнинов.

Различие реакционно-способных групп лигнина в щелочной и кислой среде объяснимо с точки зрения наличия кето-эпольной таутомерии в лигнине (20).

Содержание эфирорастворимой части в лигнине в среднем составило около 10%, спирторастворимой — около 45% и нерастворимого в спирте остатка около 45%.

Фракционный состав, содержание серы и выход ванилина при окислении лигнинов

№№ варок и фракция лигнина	Содержание фракции, в % от исходного лигнина	Содержание органически связанной серы, в % от навески лигн.	Выход ванилина при окислении, в % от лигнина
112. Исх. лигнин	—	нет	8,53
ЭР	14,5	нет	—
СР	25,7	нет	8,20
СН	59,8	нет	9,55
113. Исх. лигнин	—	21,4	6,18
ЭР	2,0	2,47	—
СР	58,9	2,05	7,34
СН	39,1	2,27	5,90
116. Исх. лигнин	—	3,81	6,54
ЭР	7,1	5,82	—
СР	38,4	3,84	5,84
СН	54,5	3,15	6,67
117. Исх. лигнин	—	4,53	6,14
ЭР	17,6	4,52	0,56
СР	52,9	4,40	5,30
СН	31,4	2,88	5,93
119. Исх. лигнин	—	6,56	4,80
ЭР	—	6,60	—
СР	—	6,15	—
СН	—	5,02	—
121. Исх. лигнин	—	8,90	2,22
ЭР	2,3	10,01	—
СР	35,6	—	—
СН	62,1	8,63	2,06

ЭР — эфирорастворимая часть, СР — спирторастворимая часть, СН — нерастворимый в спирте остаток.

Нам не удалось провести окисление эфирорастворимой части для всех препаратов лигнина, т. к. их количества составляли в большинстве случаев менее 1 г, однако, эфирорастворимая часть одного из образцов (варка № 117) дала очень низкий выход ванилина, составивший всего 0,56% от навески. Это вызывается, повидимому, тем, что в эфире растворяется наиболее деструктурированная часть лигнина, в которой группировки, могущие образовать при окислении ванилин, разрушились.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Характеристика исходного сырья и методика варок

Для исследования была взята древесина сосны в виде опилок. Использовалась фракция, проходящая через сито с диаметром отверстий 1,0 мм и остающаяся на сите с диаметром отверстий 0,5 мм. Опилки предварительно экстрагировались спирто-бензольной смесью (1:1).

Древесина имела следующий состав:

Таблица 3

Компоненты древесины	в % от абс. сухой дрв.
Целлюлоза (по Кюршнеру)	53,78
Лигнин (по Класону) . . .	27,50
Пентозаны (по Толленсу) . .	13,47
Зола	0,18

Варки проводились в батарее автоклавов.

Исходя из реакции



рассчитывались составы варочных щелоков. При составе 57% NaSH и 43% NaOH раствор содержит Na₂S. Левее или правее этой точки (см. рис. 1) имеют место системы NaOH + Na₂S, соответственно Na₂S + NaHS. Раствор гидросульфида натрия готовился пропусканием очищенного сероводорода в раствор сульфида натрия в присутствии тимолфталена до тех пор, пока синий раствор становился бесцветным и определялась его концентрация. Путем стехиометрического расчета найдено, что для приготовления а граммов х%-ного раствора NaSH необходимо б граммов Na₂S.9H₂O и с мл воды, причем

$$\begin{aligned} b &= 0,0214 \cdot a \cdot x \\ c &= a \cdot (1 - 0,0245 \cdot x). \end{aligned}$$

Отобранная для анализов проба твердого остатка обрабатывалась на фильтре 0,5 нормальной соляной кислотой при комнатной температуре в течение 15 минут для нейтрализации адсорбированной щелочи. Далее твердый остаток промывался теплой дистиллированной водой до исчезновения реакции на хлор-ион и высушивался. После тщательного измельчения на дисковой мельнице, просеивания через сито № 30 (900 отв см²), определялась влажность материала. Так как варки 119 и 121 проводились с избытком NaSH, что не привело к доста-

точно полному растворению лигнина, то в этих случаях большая часть твердого остатка обрабатывалась 5%-ным раствором едкого натра при 90°. Отфильтрованные черные щелока нейтрализовались 12%-ной соляной кислотой до слабо кислой реакции (по метилоранжу). Выпавшие из раствора лигнины отфильтровывались, растворялись в растворе едкого натра и снова осаждались кислотой. Эта операция повторялась три раза. Наконец лигнины тщательно промывались водой и сушились при 75°.

Образцы твердых остатков и тиолипнины экстрагировались сероуглеродом в аппарате Сокслета для удаления следов элементарной серы. Содержание органически связанной серы определялось микрометодом, путем термического разложения, и затем восстановления в быстром токе водорода (21).

2. Фракционирование тиолигнинов

Эфирорастворимая фракция получена экстрагированием тиолигнинов диэтиловым эфиром в аппарате Сокслета. Экстракция ведется до тех пор, пока стекающий экстракт становится бесцветным. Экстракт выпаривался, сушился и взвешивался.

Спирторастворимая фракция. Остаток после отделения эфирорастворимой части несколько раз обрабатывался на холоду свежими порциями этилового спирта, пока последние порции становятся светложелтыми. Спирторастворимые экстракты отделялись от нерастворимого в спирте остатка фильтрованием. Избыток спирта отгонился на водяной бане по вакуумом.

3. Окисление тиолигнинов до ванилина и выделение его из реакционной смеси

Окисление твердых остатков и выделенных тиолигнинов проводилось в качающемся автоклаве нитробензолом в присутствии двухнормальной щелочи. Навеска тиолигнина и древесного остатка, в пересчете на лигнин, составила около 3 г, количество 2N NaOH — 150 мл, нитробензола 7 мл. Окисление при интенсивном диспергировании нитробензола в растворе лигнина проводилось при температуре 165° в течение 3 часов. Указанная методика окисления в свое время была разработана К. Фрейденбергом (22) и проверена на образцах древесины и препаратах лигнина рядом исследователей (4, 23). После охлаждения реакционная смесь освобождалась от нитробензола и продуктов его восстановления отгонкой с водяным паром.

Осадок отделяется от раствора и промывается раствором щелочи. Часть фильтрата нейтрализовалась соляной кислотой по лакмусу и для доведения pH среды до 6,0—6,5 к нему добавлялось небольшое количество бикарбоната натрия. Экстрагирование ароматических альдегидов производилось в аппарате непрерывного действия в течение 30 часов. Продолжительность экстракции ванилина может быть сокращена, используя следующий метод. После нейтрализации реакционную смесь оставляют стоять на сутки. Осадок фильтруют и сушат при 60°. Фильтрат в делительной воронке обрабатывают 6—7 приемам бензолом, энергично взбалтывая. Высушенные осадки также обрабатывают несколькими приемами бензолом. Бензольные экстракты, содержащие ванилин (их цвет от желтого до оранжевого), соединяются и избыток бензола отгоняется. Ванилин в экстракте определяется по методу принятому в институте лесохозяйственных проблем АН Латвийской ССР (4), с помощью м-нитробензидрида. Этот метод позволяет осуществить количественное осаждение ванилина. Фактор пересчета на ванилин — 0,4825.

ВЫВОДЫ

1. Содержание органически связанной серы в тиолигнинах возрастает с ростом относительного содержания гидросульфид-натрия в варочном щелоке.

2. Выход ванилина при окислении тиолигнинов снижается с увеличением содержания органически связанной серы в них. Это может указывать на различие реакционно-способных групп лигнина, сульфитирующихся при сульфитной варке и присоединяющих серу при сульфатной варке, что объяснимо с точки зрения наличия в лигнине кето-эпольной таутомерии.

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Anderzen, B. Holmberg, Ber., 56, 2044 (1923).
2. J. A. Pearl, J. Dehn, J. Am. Chem. Soc., 64, 1429 (1942).
3. H. Brenek, Ber., 75, 561 (1942).
4. П. Н. Одинцов, З. П. Крейцберг, Тр. ни-та лесохоз. проблем АН ЛССР, 6, 63 (1953).
5. T. Enkvist, B. Hougherg, Papper och Trä, 37, 201 (1955).
6. В. П. Карливан, П. Н. Одинцов, Тр. ни-та лесохоз. проблем АН ЛССР, 12, (1957).
7. В. П. Карливан, П. Н. Одинцов, Уч. зап. Латв. Госуниверситета, 14, 89 (1957).
8. K. Freudenberg, W. Lautsch, K. Engler, Ber., 73, 167 (1940).
9. G. Tomlinson, H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc., 58, 345 (1936); 58, 345 (1936).

10. К. Кюринер, ЖПХ, 27, 760, (1951).
11. E. Hügglund, Svensk Papperstidning, 39, 347 (1936); 40, 236 (1937).
12. K. Kratzl, Monatsh., 78, 173 (1948); K. Kratzl, F. Rettenbacher, Monatsh., 80, 622 (1949).
13. A. Wacek, K. Kratzl, A. Bazard, Ber., 75, 1348 (1942); A. Wacek, Ber., 77, 85 (1941).
14. K. Kratzl, K. Khautz, Monatsh., 78, 406 (1948).
15. Н. И. Никитин, Химия древесины, изд. АН СССР, 510 (1951).
16. E. Hügglund, The Chemistry of Wood, Akad. Press, New York, 481, (1951).
17. E. Hügglund, Svensk Papperstidning, 44, 183 (1941).
18. T. Enkvist, E. Hügglund, Svensk Papperstidning, 53, 85 (1950).
19. F. S. Hanson, Paper Trade J., 112, Nr. 2, 32 (1941).
20. В. М. Никитин, Тр. Ленингр. лесотехн. акад. им. Кирова, 75, 3 (1956).
21. М. О. Коршун, Н. Э. Гельман, Новые методы элементарного микроанализа, Госхимиздат, 88 (1949).
22. K. Freudenberg, Ber., 73, 3, 167, (1940).
23. О. Д. Камалдина, Я. А. Миссов, С. А. Сапогницкий, Тр. Ленингр. лесотехн. акад. им. Кирова, 75, 97 (1956).

Ф. Авотыньш, В. Яунземс и Л. Осипов

ПИРОЛИЗ КИСЛОГО ГУДРОНА

I СОСТАВ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ СУХОЙ ПЕРЕГОНКИ ГУДРОНА И ЕГО СМЕСЕЙ С ДРЕВЕСИНОЙ И ЛИГНИНОМ

Сухая перегонка кислого гудрона и его смесей с некоторыми веществами изучалась рядом исследователей (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8).

Пиролизом гудрона получены газообразные, жидкие и твердые продукты.

Газообразные продукты содержат до 60% сернистого ангидрида (1, 9). Его можно использовать для производства серной кислоты (4, 9, 10, 11). Теплотворная способность этих продуктов достигает 9000 ккал/м³ (7), поэтому их можно применить также в энергетических целях.

Основными компонентами жидких продуктов являются смолистые вещества и водный раствор серной кислоты.

Кокс, полученный пиролизом гудрона при низких температурах, содержит незначительные количества серы и золы, но много летучих веществ (1). Его можно использовать для получения активных углей (10, 12, 13, 14); сероуглерода (15); монитов (12).

Смолистые вещества и кокс могут быть использованы также как топливо (4, 9).

Цель данной работы установить количество и некоторые свойства продуктов пиролиза кислого гудрона, получаемого при очистке парфюмерного масла на заводе «Дегвиела» (г. Рига). Заводу ежемесячно накапливается 400 тонн кислого гудрона, который в настоящее время не используется.

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА РАБОТЫ

Пиролиз гудрона и его смесей проводился в фарфоровой реторте (1), представленной на рис. 1.

Температура измерялась термопарой платинородий — платина. Подъем температуры 2—4,5° в минуту. Сухая перегонка заканчивалась при 600—650°.

Для определения состава газовой фазы применялся газоанализатор типа ВТИ-1.

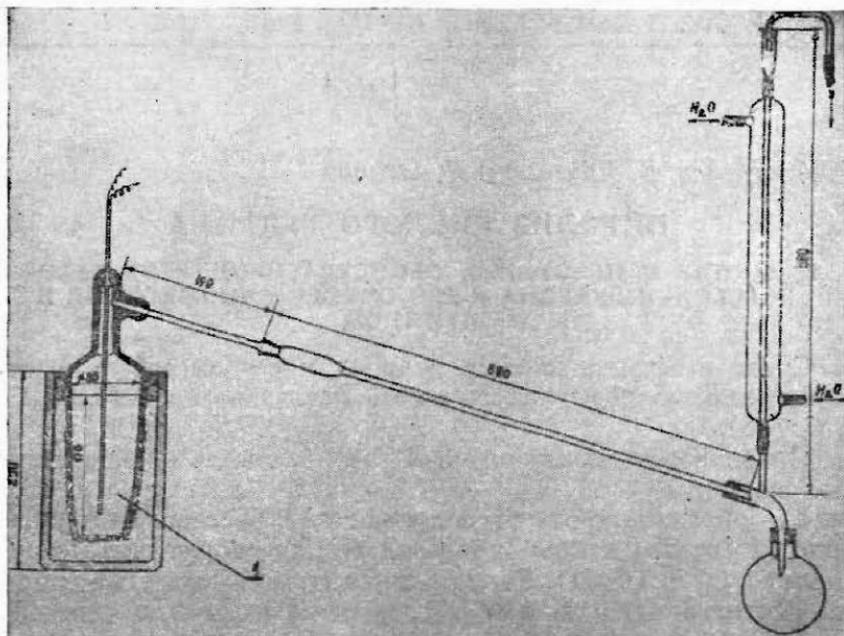


Рис. 1. Лабораторная установка для пиролиза гудрона.

Вязкость смолистых веществ определялась вискозиметром типа ВК, системы Пинкевича. Фракционная перегонка проведена по методу Энглера.

Гудрон применялся следующего состава:

Общие кислоты (выражены как H_2SO_4)	— 58,08%
Органическая масса	— 59,77 „
Сульфокислоты и эфиры	— 17,85 „

В качестве добавок применялись древесные опилки (влажность — 8,3%, зола (A^c) — 0,37%) и сернокислотный лигнин (влажность — 15,9%, зола (A^c) — 5,50%, сера ($S_{\text{обл.}}$) — 0,51%), являющийся отходом гидролизных заводов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выход продуктов сухой перегонки кислого гудрона и его смесей с древесными опилками и лигнином приведены в табл. 1

Выход кокса, при термическом разложении гудрона и его смесей с древесными опилками или лигнином, находится в пределах от 21,4 до 26,4% и мало меняется от количества добавок.

Продукты пиролиза гудрона и его смесей
 (% от исходного вещества)

Продукты пиролиза	Гудрон	Смесь гудрона с							
		древесными опилками				лигнитом			
		5	10	15	20	5	10	15	20
Кокс	21,4	22,5	24,5	26,0	26,4	23,4	24,9	25,7	24,7
Жидкий дистиллят	26,1	28,4	28,0	26,5	31,2	26,5	25,8	26,9	32,4
Неконденсирующиеся газы и потери	52,5	49,1	47,5	47,5	42,4	50,1	49,3	47,4	42,9
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Количество жидкого дистиллята меняется в таких же пределах как выход кокса.

Большой выход получается неконденсирующихся газов. Это связано с присутствием значительного количества сернистого ангидрида. Потери составляют от 0,5 до 1%. Состав неконденсирующихся газов определяется через каждые 100°, полученные результаты анализов приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что до 200–250° главной составной частью неконденсирующихся газов является кислые газы, в основном сернистый ангидрид. Содержание сернистого ангидрида, в интервале упомянутых температур, достигает 96%, а нормально 72% до 94%.

При более высокой температуре в кислой части газа появляется сероводород.

Максимальное количество водорода, 38 до 48%, содержат газы, полученные при 600–650°.

Предельных углеводородов в газах больше всего при температурах 400–500°. Содержание непредельных углеводородов в газах меняется от 0,3 до 14,6%. Больше всего их в газах, выделяющихся при температурах от 300 до 400°. Изменение количества добавок незначительно меняет состав неконденсирующихся газов.

Теплотворная способность газов подсчитана по уравнению (16):

$$Q_u = 30,36 \text{ CO} + 26,34 \text{ H}_2 + 94,64 \text{ CH}_4 + 133,93 \text{ C}_n\text{H}_m \left(\frac{\text{ккал}}{\text{м}^3} \right)$$

Теплотворная способность неконденсирующихся газов, в зависимости от режима пиролиза, меняется в широких пределах, от 3500 до 7500 ккал/м³.

Состав и теплотворная способность

Компоненты газов	Смесь							
	5% древесины						15%	
	100— 150	200— 250	300— 350	400— 450	500— 550	600— 650	100— 150	200— 250
$\Sigma \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$	94,20	42,70	29,60	18,10	11,20	4,90	94,15	47,10
$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	—	6,30	9,65	12,25	1,30	0,60	—	7,15
O_2	0,50	1,55	1,30	1,15	0,60	0,90	0,25	0,50
CO		11,05	9,30	7,85	7,80	8,15		9,20
H_2		6,20	10,25	15,55	28,65	47,65	5,60	4,85
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	5,30	32,20	39,90	45,10	50,45	37,80		31,20
N_2		—	—	—	—	—		—
Итого	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Теплотворная способность, Q в $\left(\frac{\text{ккал}}{\text{м}^3}\right)$	—	4200	5620	6840	6000	4930	—	4320

Выход жидкого дистиллята находится в пределах от 26,0 до 32,4% (табл. 1).

Жидкий дистиллят состоит из слоя смолистых веществ, выход которых значительно меняется в зависимости от количества добавок. Под смолистым слоем находится водный слой, который содержит в воде растворенные кислоты.

Состав и некоторые свойства жидкого дистиллята приведены в табл. 3.

Выход смолистых веществ резко меняется (табл. 3) от количества добавляемого лигнина. В ходе работы не удалось выяснить причин скачкообразного изменения выхода этих веществ.

Удельный вес смолистых веществ колеблется в пределах от 0,857 до 0,924 г/см³.

Кислотное число меняется от 1,30 до 1,69 мг КОН.

Жидкий дистиллят содержит также свободную серу.

Результаты фракционной перегонки смолистых веществ приведены в табл. 4.

Смолистые вещества, полученные пиролизом гудрона без добавок, при фракционной перегонке до 250° дают бесцветный отгон. В конце перегонки получается дистиллят бледножелтого цвета.

Второй образец (табл. 4), в интервале температур 90—120°, дает бесцветную фракцию с острым запахом. Выше 120° фрак-

Таблица 2

неконденсирующихся газов (объемн. %)

Гудрона с									
древесный				15% лигнина					
300— 350	400— 450	500— 550	600— 650	100— 150	200— 250	300— 350	400— 450	500— 550	600— 650
20,35	12,50	6,20	5,10	92,00	55,90	41,65	27,85	26,20	13,75
13,55	14,65	6,50	0,85	0,30	5,20	6,25	2,05	1,90	0,35
0,75	0,60	0,50	0,45	0,55	0,50	0,65	0,40	0,70	0,85
8,10	7,90	7,15	7,75	7,15	9,10	9,35	7,25	7,50	9,10
9,50	11,65	26,60	40,10		4,10	11,70	25,35	24,85	38,70
47,75	52,70	53,05	45,25		25,20	30,45	37,10	38,85	37,25
100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
6830	7490	6810	5700	—	3465	4310	4670	4810	4860

Таблица 3

Состав и некоторые свойства жидкого дистиллята (жд)

Слой	Показатели	Гудрон	Смесь гудрона с							
			древесной				лигнином			
			5	10	15	20	5	10	15	20
Смолистые вещества (св)	Выход св в % от гудрона	6,23	6,96	6,75	5,28	5,06	3,40	5,67	7,48	2,43
	Выход св в % от жд.	26,39	24,51	24,48	20,20	15,87	21,01	24,84	27,86	10,57
	Удельный вес, при 20° С, г/см ³	0,902	0,913	0,907	0,886	0,924	0,847	0,875	0,903	0,903
	Кинематич. вязкость при 20°С, с токах	21,95	27,43	38,62	27,77	25,70	24,15	—	28,50	—
	Кислотное число	1,62	1,51	1,40	1,30	1,37	1,31	1,32	1,69	1,39
Подсмоляная вода (пв)	Выход пв в % от жд.	72,71	74,28	72,00	77,08	80,30	75,40	72,42	69,40	86,94
	Содержание кислот в % H ₂ SO ₄	4,09	6,18	6,05	7,26	7,98	7,07	5,81	6,17	4,89
Количество свободной серы, в % от жд		0,90	1,21	3,52	2,72	3,83	3,59	2,74	2,74	2,49

Фракционная перегонка смолистых веществ (по Энглеру)

№ п/п	Смолистые вещества, полученные пиролизом	Начало кип., °С	Количество дистиллята, в %						
			10	20	30	40	50	60	70
1	Гудрон	150	225	300	310	338	345	345	348
2	Гудрон + 10% древесины	90	150	252	303	345	347	350	350
3	Гудрон + 10% лигнина	110	164	267	260	304	317	352	356

ции меняют окраску от зеленоватожелтого цвета до коричневого. Во время дистилляции выделяется сероводород.

Смолистые вещества, полученные пиролизом смеси гудрона с 10% лигнином, при перегонке до 250° дают отгон розоватого оттенка, со специфическим запахом. Продолжение перегонки изменяет окраску фракции до коричневого цвета.

Остаток, после перегонки смолистых веществ, получается в виде вязкой жидкости темнокоричневого цвета.

Характеристика кокса, полученного пиролизом гудрона и его смесей, приведена в табл. 5.

Таблица 5

Свойства кокса, полученного пиролизом гудрона и его смесей

Показатели	Гудрон	Смесь гудрона с								
		древесной				лигнином				
		5	10	15	20	5	10	15	20	
Влажность, %	0,70	1,85	1,38	2,15	1,92	1,80	1,69	2,26	2,41	
Зола, %	1,41	1,45	1,50	1,70	1,75	1,67	2,31	3,39	3,74	
Летучие веществ., %	8,55	7,30	7,40	8,17	8,54	9,34	9,62	6,32	7,75	
Сера, общая, %	2,36	2,67	2,90	2,63	2,82	2,32	2,40	2,77	—	
Теплотворная способность, ккал/кг	Q _в	7510	8163	8254	8151	8173	8222	8074	7728	7203
	Q _п	7306	7968	8062	7998	7962	8006	7859	7541	6995

Из таблицы 5 видно, что полученный кокс содержит летучие вещества в пределах от 6,32% до 9,34%. Теплотворная способность (низшая) находится в пределах от 6995 до 8062 ккал/кг.

ВЫВОДЫ

1. При пиролизе кислого гудрона и его смесей с древесными опилками или лигнином (от 5 до 20%), выход кокса и жидкого дистиллята мало меняется от количества добавок: кокс — от 21,4% до 26,4%, а жидкий дистиллят — от 25,8 до 32,4%.

2. Наконденсировавшиеся газы, полученные до 250°, содержат сернистого ангидрида до 96%.

3. Теплотворная способность газообразных продуктов колеблется от 3465 до 7490 ккал/м³.

4. Смолистые вещества жидкого дистиллята имеют уд. вес от 0,857 до 0,924 г/см³, кинематическую вязкость от 21,95 до 38,62 сантистокса, кислотное число от 1,30 до 1,69 мг КОН.

5. Кокс имеет зольность от 1,41 до 3,74%, летучие вещества от 6,32 до 9,34%, содержание общей серы от 2,32 до 2,90%, теплотворную способность (низшая) от 6995 до 8062 ккал/кг.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Аликшибекова, ДАН Аз ССР, № 1, 15 (1954).
2. Пат. ФРГ 909852, Chem. Zbl., 125, № 11, 10145 (1954).
3. L. Volgar, J. Appl. Chem., 5, Nr. 3, 1355 (1955).
4. F. E. Nixon, Chem. Industr., Nr. 13, 332 (1955).
5. Пат. ФРГ. 929629, Chem. Zbl., 127, № 16, 4603 (1956).
6. A. J. Schmidl, Chem. Zbl., 127, Nr. 38, 10532 (1956).
7. К. А. Иванков, В. А. Коданшвили, Тр. Груз. политехн. ин-та, № 28, 92 (1953).
8. Пат. США 2718505, РЖХим, 1956, 66013 II.
9. V. Stěpina, Kolín, Chem. Techn., 6, Nr. 10, 510 (1954); 6, Nr. 11, 608 (1954).
10. Пат. США 2721184, РЖХим, 1956, 62566 II.
11. P. W. Sherwood, Petroleum, 18, Nr. 6, 224 (1955).
12. Гол. пат. 75953, Chem. Abstrs., 49, № 10, 7154 (1955).
13. Англ. пат. 701174, Fuel. Abstrs., 15, № 5, 27 (1954).
14. Англ. пат. 701131, Chem. Zbl., 125, № 46, 10552 (1954).
15. Англ. пат. 705724, J. Appl. Chem., 4, № 8, 11228 (1954).
16. А. П. Грошев, Технический анализ, М.-Л. 1953.

И. Эбеле и В. Баркане

К ВОПРОСУ ОТБЕЛКИ ТКАНИ ИЗ ВИСКОЗНОГО ШЕЛКА ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Новейшими и более распространенными методами отбеливания текстильных волокон и ткани являются: 1) отбеливание перекисью водорода в щелочной среде, 2) отбеливание хлоритом натрия в слабокислой среде (3, 18, 19). Гипохлориты для отбеливания тканей применяются все меньше и меньше. Наиболее широко применяемым реагентом для отбеливания является перекись водорода, который по сравнению с гипохлоритом дает повышенную белизну ткани, не вызывая так глубокого окисления ее; кроме того сокращается время отбеливания. Сам способ приготовления отбеливающего раствора очень прост, и в процессе отбеливания перекисью водорода не выделяются вредные для здоровья рабочих соединения. Ткани устойчивой и высокой степени белизны получают и при отбеливании их растворами хлорита натрия в слабо кислой среде. Хлорит натрия является наиболее мягким из всех отбеливателей, который окисляет только конечные ацетальные группы в цепях клетчатки и не вызывает их деструкцию. Широкому применению хлорита натрия препятствует дороговизна его получения, необходимость работать в специальной герметической аппаратуре из кислотоупорного материала, а также необходимость создания безвредных рабочих условий.

По указанию Министерства легкой промышленности СССР (3), перекись водорода впредь должна стать главным отбеливающим средством текстильных волокон и тканей в СССР. Наибольшую часть текстильных волокон перекисью водорода отбеливают также в США, Канаде и других странах.

Примерно два года тому назад на текстильном комбинате «Ригас Аудумс» перешли на отбеливание тканей из вискозного шелка перекисью водорода. Оборудованием для отбеливания на комбинате являлись универсальные барки периодического действия УПБ-10, что определяло необходимость вести отбеливание при большом модуле — 1 : 30 (на 1 кг ткани 30 кг отбеливающего раствора). В литературе и в главном управлении Мини-

стерства легкой промышленности СССР не имелось указаний о режиме для отбели тканей из вискозного шелка перекисью водорода. «Ригас Аудумс» вынужден был выбрать один из режимов для отбели хлопчатобумажных тканей. Но свойства хлопковой целлюлозы и вискозного шелка различны: хлопок — это целлюлоза со степенью полимеризации (СП) примерно 10 000, вискозный шелк — гидратцеллюлоза $СП \leq 370$; по этому вискозный шелк требует более мягкого режима беления. Год тому назад была начата работа по содружеству с представителями завода; заведующим отделочным производством А. Крейцберг и сменным мастером т. Сунтаж по изысканию оптимальных условий для отбели тканей из вискозного шелка перекисью водорода при модуле 1 : 30. Далее излагаются первые результаты этой работы.

Режим перекисной отбели тканей из вискозного шелка на комбинате «Ригас Аудумс» следующий:

1) Модуль ванны 1 : 30, расход химикатов в процентах от веса тканей:

перекиси водорода (100%-ного)	— 1,85 %,
силиката натрия, техн. (100%-ного)	— 5,17 %,
едкого натра	— 1,88 %.

2) Пропитка ткани в отбеливающем растворе в течение 15 мин. при температуре $30 \div 40^\circ$.

3) Отбелика при постепенном нагреве в течение 30 мин. при температуре $40 \div 90^\circ$, отбелика в течение 30 мин. при 90° .

4) Промывка теплой водой при $45 \div 50^\circ$ в течение 20 мин. промывка теплой водой при $35 \div 40^\circ$ в течение 10 мин. и промывка холодной водой в течение 10 мин.

Все операции происходят в барках УБП-10. Распухтовка и беление ткани совмещены в одной операции.

Современное общепринятое представление о механизме перекисной отбелики основано на электролитической диссоциации перекиси на ионы: $H_2O_2 \rightarrow H^+ + HO_2^-$. Принимается, что ионы HO_2^- являются активным белящим агентом. Процесс их образования усиливается при нейтрализации щелочью ионов водорода. При неблагоприятных условиях перекись водорода разлагается на воду и газообразный кислород, резко окисляя целлюлозу $2 H_2O_2 \rightarrow 2 H_2O + O_2$. Особенно такому разложению способствует присутствие металлических катализаторов, таких, как медь, железо и марганец, а также слишком щелочная среда растворов: каталитическое действие их замедляется стабилизирующими реагентами.

На основе своих исследований Г. Кушиская (10) указала, что процесс беления (т. е. окисление и гидролиз следов органических окрашенных веществ) хлопчатобумажных тканей пере-

кисью водорода некаталитический, и на него не влияет присутствие стабилизаторов; окислительная деструкция целлюлозы — процесс каталитический, который замедляется в присутствии стабилизаторов.

К стабилизаторам относятся: силикат натрия, силикат магния, фосфаты натрия или кальция, бораты, персульфат аммония, триэтилоламин, полиамишокарбоновые кислоты и другие соединения. Широко применяемым стабилизатором является доступный по цене силикат натрия (9, 12, 13).

Придерживаясь режима «Ригас Аудумс», мы выяснили влияние количества силиката натрия на качество отбеленной ткани. В опытах применялся технический силикат натрия, уд. веса 1,41, с содержанием 29,6% SiO_2 и 10,4% Na_2O , и пергидроль с содержанием 28,4% H_2O_2 . В качестве исходной ткани был взят суровый креп-марокен арт. 3175.

Таблица 1

Влияние количества силиката натрия на качество отбеленной ткани

Введено силиката Na (100%-ного) в % от веса ткани	Конц. техн. силиката (уд. веса 1,41) г/л	Расход H_2O_2 в % от прибавленного	Качества креп-марокена				
			разрывная длина		СП	Белизна	Количество золь в %
			м	в % от начальной длины			
0,5	0,42	—	4210	69,9	201	70,9	0,29
1,5	1,25	75,5	4370	72,5	214	71,7	—
3,0	2,50	72,5	4400	73,0	—	73,3	0,29
4,5	3,75	51,7	4385	72,8	233	74,2	0,33
5,17	4,32	49,0	4370	72,6	249	72,6	—
6,0	5,00	48,4	4420	73,4	—	73,5	—
7,5	6,25	48,4	4520	74,9	271	72,1	0,34
суровье	—	—	6033	100,0	289	56,4	0,64

Модуль ванны 1 : 30, расход H_2O_2 — 1,85% от веса креп-марокена. Режим отбелики соответствует режиму на комбинате «Ригас Аудумс».

Разрывная длина ткани определена по ГОСТу 3813-47, белизна — с помощью универсального фотометра ФМ со свето-фильтром М 47. Степень полимеризации определена по методу, разработанному шведским исследователем Х. Дерингом (17), который принципиально отличается от других методов тем, что в процессе определений растворы целлюлозы защищаются от деструктирующего воздействия кислорода воздуха путем ее растворения в присутствии металлической меди. Определение СП производится при помощи вискозиметра специальной кон-

струкции. Эти условия позволяют вести анализ, не пользуясь защитной средой азота или водорода.

При увеличении количества кремнекислого натрия в отбеливающем растворе, растет механическая прочность ткани и СП гидратцеллюлозы, немного возрастает белизна (см. табл. 1). Прибавление силиката натрия в количестве большем чем $3,0 \div 4,5\%$ от веса ткани нецелесообразно: именно при этих количествах наблюдается максимальная белизна ткани ($73 \div 74\%$), прирост механической прочности ткани при дальнейшем увеличении количества кремнекислого натрия в растворе незначительный, одновременно, хотя и немного, растет и зольность ткани.

Силикат натрия играет роль буфера в отбеливающем растворе, помогая поддержанию требуемой для отбеливания рН, который для хлопчатобумажных тканей колеблется в пределах рН $10 \div 11$ (12). Обычно нужная щелочность среды достигается с помощью добавок силиката натрия и едкого натрия. По литературным данным количественное соотношение $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ должно быть 1 : 1 (6, 11). По мнению этих авторов, применение только одного кремнекислого натрия вызывает сильное снижение щелочности среды и замедление процесса отбеливания, а также выпадение кремневой кислоты при гидролизе силиката, и в результате — повышение зольности ткани.

При увеличении добавки NaOH , возрастает скорость разложения H_2O_2 (см. таб. 2), но одновременно изменяется характер разложения H_2O_2 : усиливается окислительная деструкция целлюлозы. Известно, что рН среды имеет решающее влияние на образование оксигеллюлоз (7). Количество добавляемой NaOH не должно быть выше $1,0\%$ от веса ткани.

Однако, от применения NaOH можно полностью отказаться, так как при отбеливании вискозного шелка растворами с добавкой NaOH не имеется никаких преимуществ: механическая прочность ткани уменьшается или, в лучшем случае, не изменяется, также падает белизна ткани. Зольность ткани в случае прибавки NaOH не уменьшается.

Известно, что NaOH действует и как моющее средство. Такими же свойствами обладает и кремнекислый натрий. Вместо NaOH лучше рекомендовать такое поверхностноактивное вещество, как смачиватель и эмульгатор ОП-10 (5, 14), который энергично понижает поверхностное натяжение рабочих растворов, а при отварке ткани заменяет мыло.

Влияние добавки NaOH в отбеливающем растворе на качество отбеленной ткани

Добавки NaOH в % от веса ткани	Na ₂ O : SiO ₂	Расход H ₂ O ₂ в % от прибавленного	Качества крешмарокена			
			разрывная длина в м	СП	Белизна в %	Колич. золь в %
Без добавки	0,35 : 1	53,2	4903	229	72,0	0,33
0,50	0,64 : 1	61,2	4900	231	69,8	0,41
0,75	0,78 : 1	—	4856	216	70,3	0,39
1,14	1,01 : 1	—	4946	211	69,9	0,37
1,50	1,22 : 1	87,9	4530	204	70,5	0,40
1,88	1,44 : 1	94,0	4447	207	71,0	0,42
3,00	2,09 : 1	90,5	4195	192	68,7	0,48
суровье	—	—	6410	284	54,5	0,56

Модуль ванны 1 : 30, расход H₂O₂ — 1,85% и силиката натрия 4,5% от веса ткани. Режим отбеливания как на «Ригас Аудумс».

Смачиватель ОП-10 даже в больших концентрациях (до шести процентов от веса ткани) не вызывает снижения механической прочности ткани, незначительно повышается белизна, зольность ткани практически не изменяется (см. таб. 3).

Таблица 3

Влияние добавки смачивателя ОП-10 на качество отбеленной ткани

Добавки ОП-10 в % от веса ткани	Расход H ₂ O ₂ в % от прибавленного	Качества крешмарокена		
		Разрывная длина в м	Белизна в %	Зольность ткани в %
Без ОП-10	61,0	4955	69,9	0,44
0,5	70,3	4955	70,1	0,41
1,0	69,5	4855	70,4	—
1,5	58,5	5020	71,3	0,40
3,0	58,0	4910	70,1	0,47
6,0	55,0	4820	70,3	0,45
суровье	—	6961	55,7	0,60

Модуль ванны 1 : 30, расход H₂O₂ — 1,85% и силиката натрия — 3% от веса ткани, режим отбеливания как на «Ригас Аудумс».

В литературе часто в качестве стабилизатора рекомендуют сульфат магния в небольших количествах (1, 2, 4, 20). И в наших опытах сульфат магния показал высокую стабилизирующую способность (см. таб. 4 и 5).

Сульфат магния обладает хорошими стабилизирующими свойствами только в небольших концентрациях, примерно, до 0,1% от веса ткани. Белизна ткани удовлетворительна. При добавляя к раствору сульфат магния больше одного процента выпадают осадки силиката магния. При увеличенном количестве стабилизатор в отбеливающем растворе (4,5% силикат натрия и 0,05 : 1,0% сульфата магния от веса ткани), процесс отбеливания слишком замедляется, уменьшается также белизна ткани.

Таблица

Влияние добавок сульфата магния на качество отбеленного крепмарокена

Добавки MgSO ₄ в % от веса ткани	Расход H ₂ O ₂ в % от прибавленного	Качества крепмарокена				
		Разрывная длина		СП	Белизна	Зольность в %
		м	в % от исходной			
0,04	61,4	5805	81,3	271	71,8	0,39
0,08	52,9	5938	83,2	—	73,5	0,44
0,40	48,8	5669	79,4	265	75,2	0,44
0,80	45,9	5495	76,9	254	72,4	0,40
1,00	29,8	5529	77,4	254	73,5	0,38
без добавки	66,7	5145	72,0	248	71,8	0,55
сурьве	—	7148	100,0	284	56,3	0,61

Таблица

Влияние добавок силиката магния на качество отбеленного крепмарокена

Добавки MgSO ₄ в % от веса ткани	Расход H ₂ O ₂ в % от прибавленного	Качества крепмарокена			
		разрывная длина		белизна в %	
		м	в % от исходной		
0,05	28,6	5842	81,7	70,4	
0,10	15,5	6011	84,0	70,1	
0,50	26,2	5289	74,0	69,1	
1,00	10,8	5361	75,1	67,9	
Без добавки	37,0	5014	70,2	68,4	
сурьве	—	7148	100,0	56,0	

Модуль ванны 1:30, расход H₂O₂ — 1,85% и силикат натрия — 3,0% (таб. 4) и 4,5% (таб. 5) от веса ткани. Режим отбеливания как на «Ригас Аудумс».

Все больше и больше в практике отбеливания хлопчатобумажных тканей перекисью водорода внедряется способ отбеливания в паровой среде при модуле 1:1 до 1:1,5, разработанный А. Суровой (15, 16). Кроме других преимуществ этот способ позволяет экономить большие количества химикатов, рабоче

силы, сократить процесс отбелики. Подобный способ отбелики тканей из вискозного штапельного волокна перекисью водорода в паровой среде разработан в Ивановском научно-исследовательском институте хлопчатобумажной промышленности (8). Мы этот способ применяли для отбелики вискозного шелка.

Технологический режим отбелики следующий:

1) Пролитка при температуре $40 \pm 45^\circ$ суровой ткани раствором, содержащим на один литр:

перекись водорода (100%-ной)	3,5 г
силиката натрия (технич. уд. в. 1,4)	6,5 г
едкого натра (100%-ного)	1,3 г
смачивателя ОП-10	0,5 г

Отжим ткани до содержания пропиточной жидкости 150% от веса ткани.

2) Разогрев ткани, пропитанной щелочным раствором перекиси водорода, с $60 \pm 90^\circ$ в течение 20 мин. Отбелика ткани при температуре 90° в течение 17 мин. в закрытом эксикаторе.

3) Промывка ткани горячей ($60 \pm 70^\circ$) и холодной водой.

Одновременно происходит отбелика и расщиптовка ткани (ткань не дает качественной реакции на крахмал раствором $KJ + J_2$).

При данном режиме значительно уменьшается количество необходимых химикатов, но качество ткани по сравнению с отбеликой при модуле 1:30 не улучшается (см. таб. 6); механическая прочность ткани также падает на 25--30%; бедность вискозного шелка псевдоудовлетворительна. Несомненно отбелика в паровой среде прогрессивный способ, но для белизны вискозного шелка необходимо искать более эффективно действующие стабилизаторы.

Таблица 6

Отбелика крепмарокена перекисью водорода в паровой среде

№ п/п	Состав отбеливающего раствора	Качества крепмарокена			
		разрывная длина в м	Белизна в %	Зольность ткани в %	
1	H_2O_2 3,5 г/л силикат натрия 6,5 г/л $NaOH$ 1,3 г/л ОП-10 0,5 г/л	5030	67,9 69,2 68,6 69,3 67,4 68,4 69,0 68,6	68,8	0,42 0,39 0,44 0,50 0,35 0,46 0,39 0,46
2		4620			
3		4680			
4		4550			
1	H_2O_2 3,5 г/л силикат натрия 6,5 г/л ОП-10 0,5 г/л суровье	4952	4891	68,4	0,42
2		5010			
3		4805			
4		4810			
		6500		53,0	0,74

ВЫВОДЫ

1) На текстильном комбинате «Ригас Аудумс» при модуле ванны отбеливающего раствора 1:30 целесообразно вместо 5,17% употреблять только $3,0 \pm 4,5\%$ -ов силиката натрия от веса ткани и вместо 1,88% — не больше 1% NaOH от веса ткани. Однако, можно полностью отказаться от применения NaOH.

2) Для обеспечения хороших моющих, пропитывающих и эмульгирующих свойств отбеливающего раствора, следует прибавлять к нему такое поверхностноактивное вещество как смачиватель ОП-10 до 1,5% от веса ткани.

3) Для увеличения механической прочности ткани и вискозного шелка как стабилизаторы отбеливающего раствора необходимо применять силикат натрия 3% и сульфат магния 0,1% от веса ткани.

4) Процесс отбели полотна вискозного шелка перекисью водорода в паровой среде при модуле 1:1,5 дает большой экономический эффект, но для улучшения механической прочности ткани требует более эффективно действующего стабилизатора, чем силикат натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Аким, Е. Перлыштейн, Тр. Ленинградского технологического института им. В. Молотова, 1955, № 3, 21—29.
2. М. Алмазова, Легкая пром., 1951, № 12, 25—26.
3. А. Асташев, Н. Сурков, Н. Милинский, Текст. пром. 1957, № 1, 47.
4. Бум. пром., 1957, № 7, 24—25 (перевод с английского)
5. А. Ермолаева, Отделка, Сб. ЦНИХБИ, М. 1952, в. III, 38—44.
6. Д. Грибоедов и Н. Преддеченская, Тр. Ленинградского текстильного института им. С. Кирова, 1949, № 2 (4), 53—69.
7. Е. Каверзнева, В. Иванов, З. Кузнецова, Текст. пром. 1954, № 2, 31—34.
8. М. Козлов, Тр. ИвНИТИ, 1955, т. 20, 66—79.
9. Ф. Коларов, Бум. пром., 1957, № 3, 2—5.
10. Г. Кушинская, Бюллетень ИвНИТИ, 1935, № 1—2.
11. В. Макаев, П. Кузуб, Бюллетень ИвНИТИ, 1936, № 6, 3—18.
12. В. Небаров, Беление и мерсеризация хлопчатобумажных тканей, М. 1955, 265—277.
13. Отделка целлюлозы (Монография № 10 Технической ассоциации целлюлозно-бумажной промышленности - ТАПНИ, США) М.-Л. 1957.
14. А. Староскольский, Н. Милютин, Текст. пром. 1955, № 5, 33.
15. А. Суровая, Тр. ЦНИХБИ, Гизлегпром, 1949.
16. А. Суровая, Отделка, Сб. ЦНИХБИ, М., 1952, в. III, 4—9.
17. Н. Doering, Das Papier, 1954, 8, Nr. 17—18, 383 — 387.
18. В. Easton, Text., J. Australia, 1953, 28, Nr. 5, 550—551.
19. W. Hundt, Textil-Praxis, 1955, 10, Nr. 5, 474—479.
20. L. Merlo, A. Pezzotta, Ind. carta, 1955, 9, Nr. 5, 63—66, РЖХ, 1957, Nr. 11, 39471.
21. E. Tögel, Textil und Faserstofftechnik, 1955, 5, Nr. 1, 33—44.

*Э. Ж. Фрейдфельд, В. Я. Фрицберг,
А. А. Анситис и О. С. Максимова*

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ДОБАВОК НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И КЕРАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

($\text{Ba}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{TiO}_3$) и ($\text{Ca}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}$) TiO_3

В современной технике большую роль играют сегнетоэлектрические материалы. Поэтому в Советском Союзе, а также за границей ведутся широкие исследовательские работы по поиску новых сегнетоэлектриков и улучшению свойств и стабильности существующих материалов. Если метатитанаты щелочноземельных металлов изучены довольно детально, то их твердые растворы в чистом виде и с примесью требуют более подробного изучения. Нами отмечалось (1) что материалы на базе тройной системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{TiO}_2$ обладают узким интервалом спекания и требуют высокой температуры обжига. Поэтому в настоящей работе поставлена цель изучить влияние добавок на твердые растворы ($\text{Ba}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}$) TiO_3 и ($\text{Ca}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}$) TiO_3 .

По литературным данным снижение температуры спекания и расширение интервала спекания можно достигнуть путем введения в основную керамическую массу добавок, которые или образуют с нею новые соединения, или отдельные ионы добавок входят в вакантные места решетки элементарной ячейки основного материала.

На основании работ (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8) и также из данных, приведенных в некоторых иностранных патентах, мы выбрали в качестве добавок SiO_2 , ZrSiO_4 , CaF_2 , Bi_2O_3 , NiO , Pb_3O_4 и выяснили изменения диэлектрических и керамических характеристик твердых растворов $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ в зависимости от количества вводимой добавки.

МЕТОДИКА РАБОТЫ

Для синтеза материалов использованы TiO_2 , BaCO_3 , CaCO_3 , CaF_2 , аморфный SiO_2 , Bi_2O_3 , NiO , Pb_3O_4 марки «ч» и марупольский циркон. Диэлектрики готовились по полупроизвод-

ственному способу. После дозировки шихта смешивалась в лабораторной фарфоровой мельнице мокрым путем при соотношении — шихта : шары : вода — 2 : 3 : 3. Число оборотов мельницы — 53 в минуту. После 3-часового помола остатка на сите 10.000 отв./см² не было. Шликер количественно переливался в глазурированные фарфоровые чашки и высушивали при температуре 200°С. Методом полусухого прессования под давлением 1000 кг/см² формовались таблетки с диаметром 29,8 мм и толщиной 3—3,5 мм. Таблетки $(\text{Ba}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{TiO}_3$ обжигались в силитовой печи с выдержкой при 1400°С в течение 1/2 часа. После обжига печь охлаждалась до 700°С, после чего брикеты извлекались из печи. Таблетки $(\text{Ca}_{0,8}\text{Ba}_{0,2})\text{TiO}_3$ обжигались при 1430°С. Температура контролировалась с помощью термометры Pt/Pt Rh.

После обжига брикеты дробились в фарфоровой ступке до прохождения сквозь сито 400 отв./см². Полученный материал далее подвергался вторичному мокрому помолу в шаровой мельнице. Соотношение — материалы : шары : вода = 1 : 1 : 0,5. После 5-часового помола остатка на сите 10.000 отв./см² не было. Размолотый порошок высушивался при 200°С. При этой температуре высушивались также и вводные добавки. Добавки просеивались сквозь сито 10.000 отв./см². Шихта с соответствующим количеством добавки смешивалась в шаровой мельнице сухим путем в течение 15 минут. Соотношение — шихта : шары = 1 : 2. Далее шихта смачивалась 5% раствором декстрина и прессовалась под давлением 1000 кг/см² в виде дисков.

Максимальная температура вторичного обжига подбиралась эмпирически для каждого состава.

Изготовление конденсаторов и определение диэлектрических и керамических свойств образцов производилось по ранее описанному методу (1).

При определении водопоглощения вакуумным путем согласно ГОСТ-2409-44 проверяли метод американских ученых Бунтинга, Шелтона и Кримера (9), который основан на 5-часовом кипячении в CCl_4 . Расхождение в результатах очень мало. Поэтому выгоднее пользоваться экспрессным вакуумным методом.

Для некоторых составов исследована микроструктура по методу Кульцсара (10).

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Важнейшие керамические и диэлектрические свойства твердого раствора $(\text{Ba}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{TiO}_3$ с добавками приведены в таблице 1.

Таблица I

Диэлектрические и керамические свойства твердого раствора

(Ba_{0.8}Ca_{0.2})TiO₃ с добавками

№ пп	Вводимая добавка	Кол-во добавки в вес % (по расчету)	Минус темп. обжига °С	Линейная усадка в %	Водопоглощение в %	Объемный вес г/см ³	Удельный вес г/см ³	Диэл. потери в $\epsilon \cdot 10^4$ при			Температура Кюри °С	
								$f = 500$ кГц	$f = 1,5$ мГц	$f = 5,0$ мГц		
1	—	—	1400	7,2	5,6	4,3	5,56	530	150	180	200	+119
2	ZrSiO ₄	1	1400	8,7	4,5	4,5	5,53	500	150	155	200	+122
3		2	1350	9,2	3,2	4,7	5,49	600	200	175	300	+125
4		3	1350	10,6	1,7	4,9	5,16	630	175	185	260	+126
5		4	1350	10,6	0	5,1	5,07	700	225	230	250	+127
6		5	1350	10,3	0,5	5,0	4,94	760	160	225	225	+125
7	CaF ₂	1	1400	7,1	6,7	4,1	5,52	510	150	170	200	+115
8		2	1350	7,6	5,9	4,3	5,48	670	160	200	260	+108
9		3	1350	7,7	5,3	4,5	5,39	610	250	280	350	+106
10		4	1300	9,6	4,5	4,4	5,32	790	250	270	310	+120
11		5	1300	11,0	3,8	4,5	5,25	50	23	250	280	+120
12	SiO ₂ аморфный	1	1350	8,4	4,3	4,2	5,46	440	150	170	200	+129
13		2	1350	10,3	0,9	4,6	5,24	410	180	200	235	+132
14		3	1275	9,2	1,8	4,5	5,17	370	185	210	240	+139
15		4	1275	9,8	1,4	4,4	5,01	320	190	220	250	+141
16		5	1275	10,0	1,5	4,5	4,95	280	230	240	255	+145
17	—	—	1430	9,3	3,6	4,6	5,56	510	—	130	—	+123
18	Bi ₂ O ₃	1	1400	9,5	3,6	4,6	5,51	620	220	250	300	+123
19		2	1400	9,5	3,7	4,6	5,50	550	220	280	320	+123
20		3	1400	9,4	3,7	4,6	5,46	520	340	345	350	+123
21		4	1400	9,2	3,8	4,5	5,45	480	340	400	420	+123
22		5	1400	9,2	3,9	4,4	5,44	590	320	400	460	+123
23	NiO	1	1400	8,9	4,7	4,4	5,55	410	100	127	131	+123
24		2	1400	8,9	4,8	4,4	5,55	413	123	115	128	+123
25		3	1400	8,6	4,8	4,3	5,58	407	97	136	138	+123
26		4	1400	8,5	4,8	4,3	5,63	435	99	154	152	+123
27		5	1400	8,6	4,9	4,4	5,70	455	130	190	152	+123
28*	3	1350	3,3	2,5	5,4	5,53	817	117	100	93	+85	
29	Pb ₃ O ₄	1	1400	8,5	5,5	4,3	5,58	450	140	150	180	+123
30		2	1400	8,5	5,3	4,4	5,60	430	140	150	180	+123
31		3	1400	8,6	5,2	4,5	5,63	420	180	200	220	+123
32		4	1400	8,9	4,5	4,6	5,68	400	175	200	210	+123
33		5	1400	9,0	4,4	4,6	5,70	410	170	200	220	+123

* Добавка введена перед первым обжигом.

Составы 1 и 17 являются чистыми $(\text{Ba}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{TiO}_3$, только состав 17 отличается повышенной температурой обжига и это обуславливает сдвиг точки Кюри в сторону более высоких температур.

Как видно из таблицы, составы 2 по 16 с добавками обнаруживают резкое изменение керамических и диэлектрических свойств. Смещение точки Кюри в зависимости от количества различных добавок изображают кривые на рис. 1.

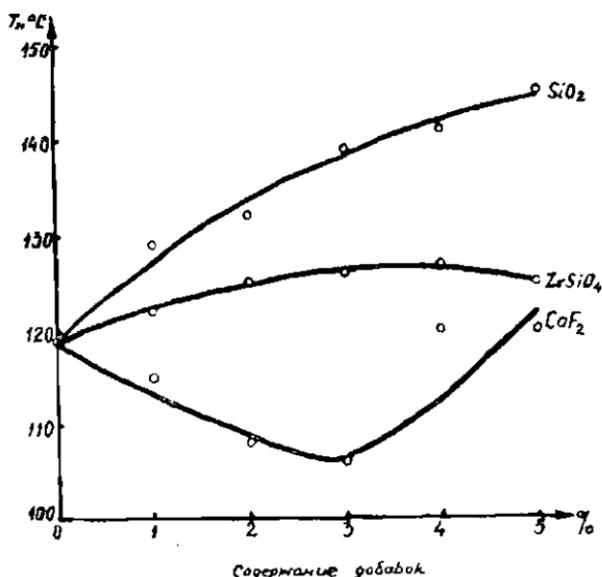


Рис. 1. Смещение точки Кюри для $(\text{Ba}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{TiO}_3$ с добавками.

Добавка CaF_2 до 3% сдвигает точку Кюри в сторону комнатных температур, а 4 и 5% возвращает точку Кюри в исходное положение.

С возрастанием количества вводимой добавки SiO_2 температура Кюри также возрастает. Добавка циркона мало изменяет положение точки Кюри. Из литературных данных известно, что добавка ZrO_2 к титанату бария сдвигает точку Кюри в сторону комнатных температур (4).

На рис. 2 показано изменение диэлектрической проницаемости в зависимости от температуры. Кривая I изображает зависимость $\epsilon = f(t)$ твердого раствора $(\text{Ba}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{TiO}_3$, синтезированного в силиковой печи (слабо восстановительная среда).

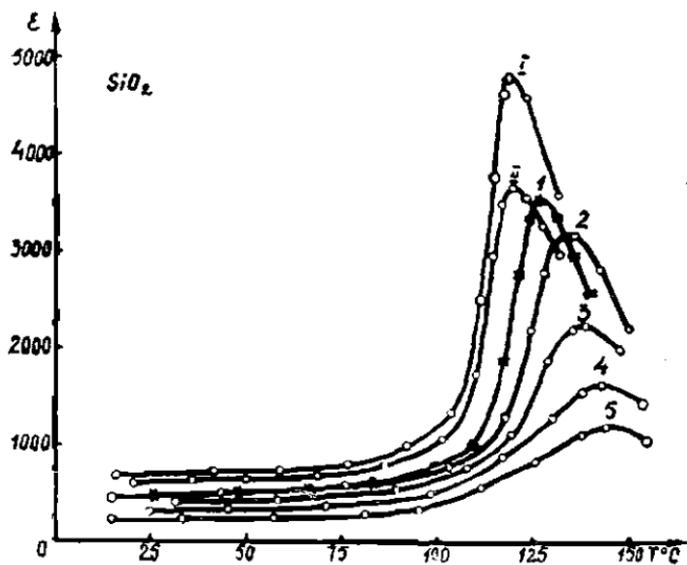


Рис. 2. $\varepsilon = f(t)$ для $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ с добавкой SiO_2 .

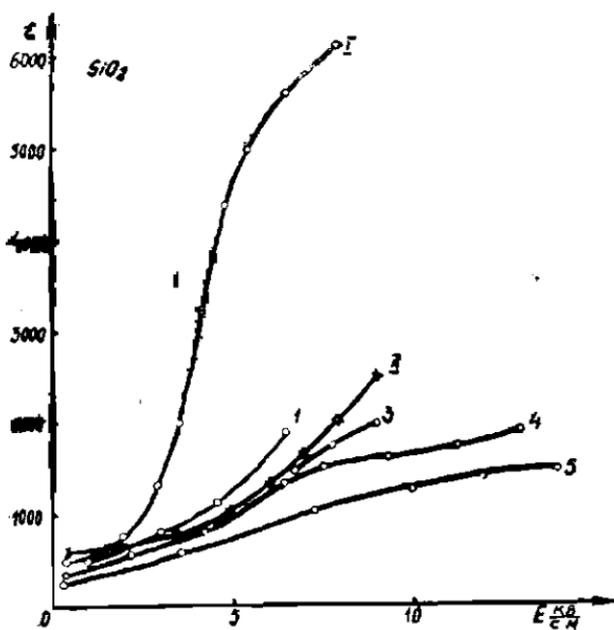


Рис. 3. $\varepsilon = f(E)$ для $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ с добавкой SiO_2 .

кривая II — в печи с платиновым сопротивлением (нейтральная среда обжига). Цифры у кривых указывают количество вводимой добавки SiO_2 в весовых процентах сверх 100% основного материала. Эти обозначения сохраняются и в последующих рисунках. На рисунках 3 и 4 показано $\epsilon = f(E)$ и $\text{tg } \delta = f(E)$

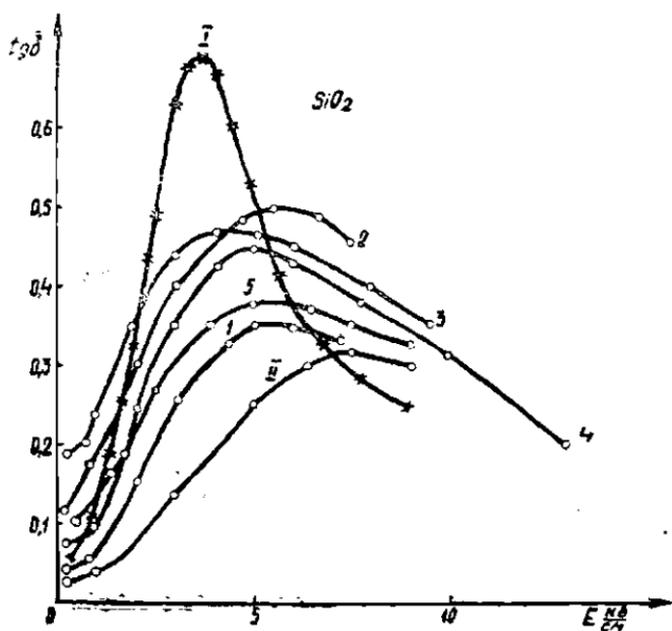


Рис. 4. $\text{tg } \delta = f(E)$ для $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ с добавкой SiO_2 .

Микроструктура для состава 14 представлена на рис. 5 и 6.

Как видно из рисунков, структура твердого раствора в основном сохраняется, только грани отдельных кристалликов округлены. Между кристаллами очевидно образуется новая фаза за счет реакции твердого раствора и SiO_2 . Как известно, в системе $\text{BaTiO}_3 - \text{SiO}_2$ (3) в зависимости от соотношения $\text{BaTiO}_3 : \text{SiO}_2$ образуется ряд эвтектик при сравнительно низких температурах ($\approx 1250^\circ \text{C}$). Поскольку керамические и диэлектрические свойства изменяются закономерно с повышением содержания SiO_2 , можно предполагать, что в данном случае образуется одно соединение, которое уменьшает ϵ во всем интервале температур, причем увеличиваются потери, сдвигается пик ϵ в сторону высоких температур, и точка Кюри превращается в область.

Обжиг твердых растворов без добавок в силитовой печи по сравнению с обжигом в платиновой печи связан с повышен-

ными потерями и более выраженной нелинейной зависимостью $\varepsilon = f(E)$. Нужно отметить, что аморфный SiO_2 резко снижает температуру спекания керамики.

Особенно благоприятной добавкой является циркон (ZrSiO_4). Как видно из рисунков 7, 8, 9 и таблицы 1, все составы 2—6 обладают хорошими диэлектрическими и керамическими свойствами.

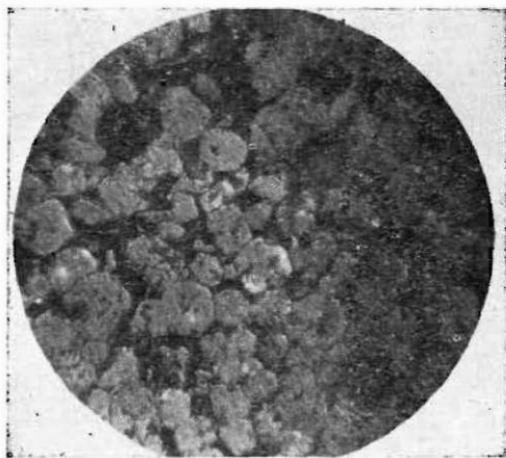


Рис. 5. Микрофотография протравленного $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ с добавкой 3% SiO_2 . (увеличение 600 \times).



Рис. 6. Микрофотография протравленного $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ с добавкой 3% SiO_2 (увеличение 1000 \times).

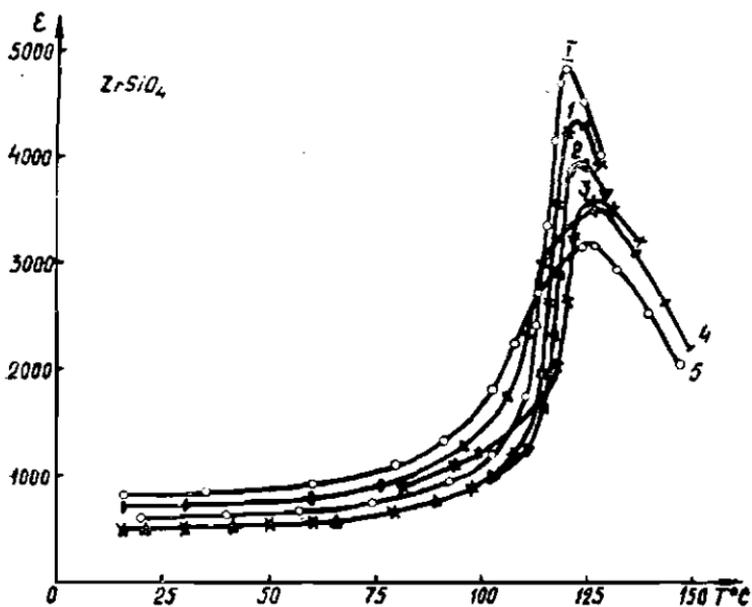


Рис. 7. $\epsilon = f(T)$ для $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ с добавкой циркона.

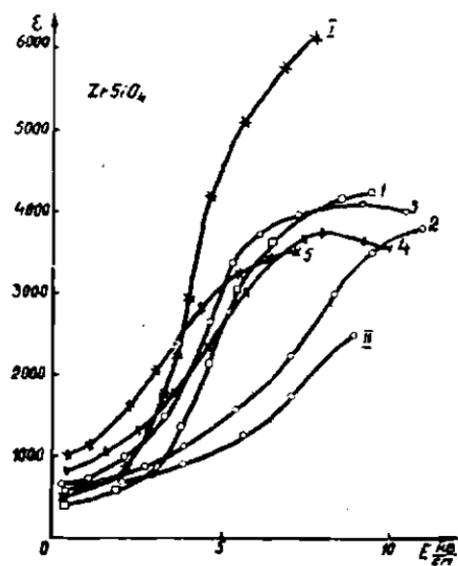


Рис. 8. $\epsilon = f(E)$ для $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ с добавкой циркона.

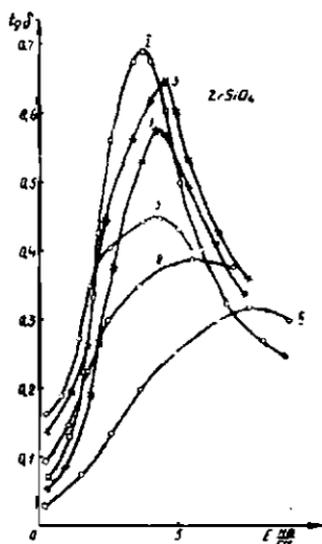


Рис. 9. $\text{tg } \delta = f(f)$ для $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ с добавкой циркона.

Марк и Монсон (4) наблюдали, что при увеличении добавки ZrO_2 к BaTiO_3 точка Кюри смещается в сторону комнатных температур. В нашем случае она мало меняется, очевидно здесь

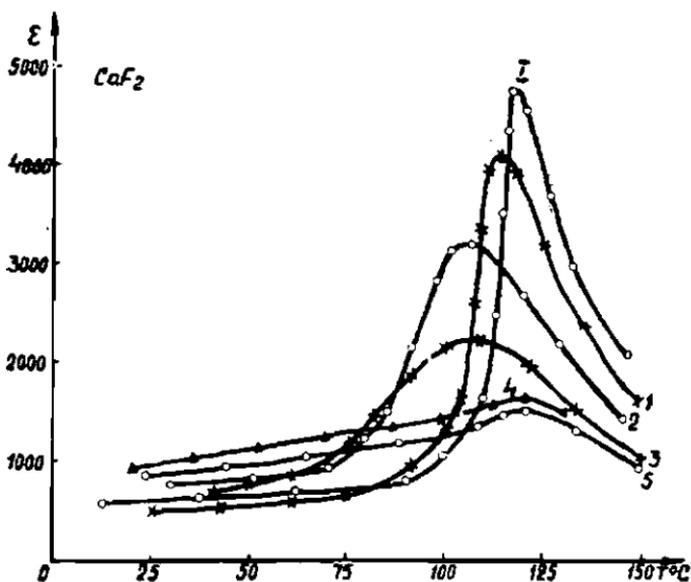


Рис. 10. $\epsilon = f(t)$ для $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ с добавкой CaF_2 .

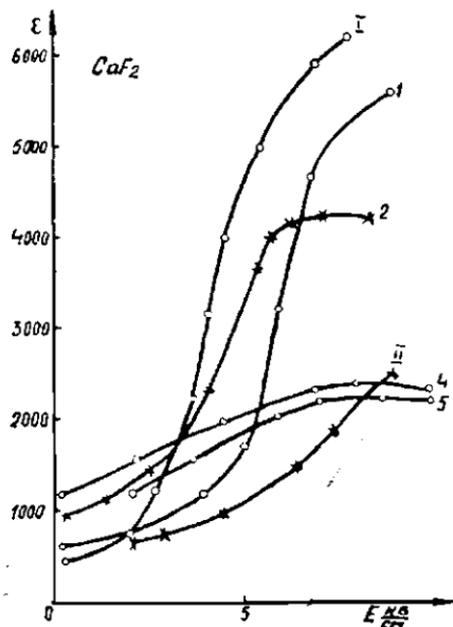


Рис. 11. $\varepsilon = f(E)$ для $(Ba_{0.8}Ca_{0.2})TiO_3$ с добавкой CaF_2 .

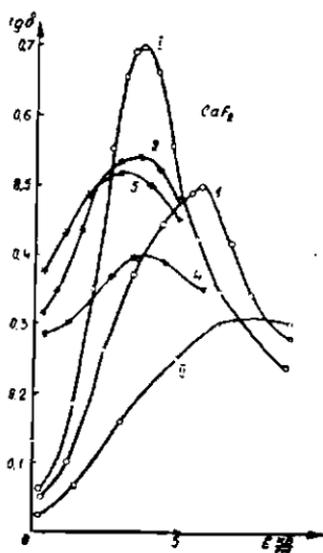


Рис. 12. $tg \delta = f(E)$ для $(Ba_{0.8}Ca_{0.2})TiO_3$ с добавкой CaF_2 .

образуются два соединения: одно характерное для иона циркония, смещающее точку Кюри в одну сторону, а другое характерное для иона кремния, смещающее точку Кюри в противоположную сторону. В результате вид кривых мало изменяется от количества добавки.

В керамической промышленности широко используется как ишсерализатор CaF_2 (8).

Из рисунков 10, 11, 12 видно, что добавка CaF_2 резко меняет керамические и диэлектрические свойства.

Добавка от 3 до 5% фтористого кальция заметно снижает сегнетоэлектрические свойства твердого раствора.

Из таблицы 1 видно, что Bi_2O_3 , NiO , Pb_3O_4 на данный твердый раствор при введении их при вторичном обжиге не воздействуют и являются инертной примесью. Вид кривых, изображающих диэлектрические характеристики (в настоящей статье не приведены) очень мало отличается от чистого твердого раствора.

Совсем иной характер имеет кривая $\epsilon = f(t)$ на рис. 13.

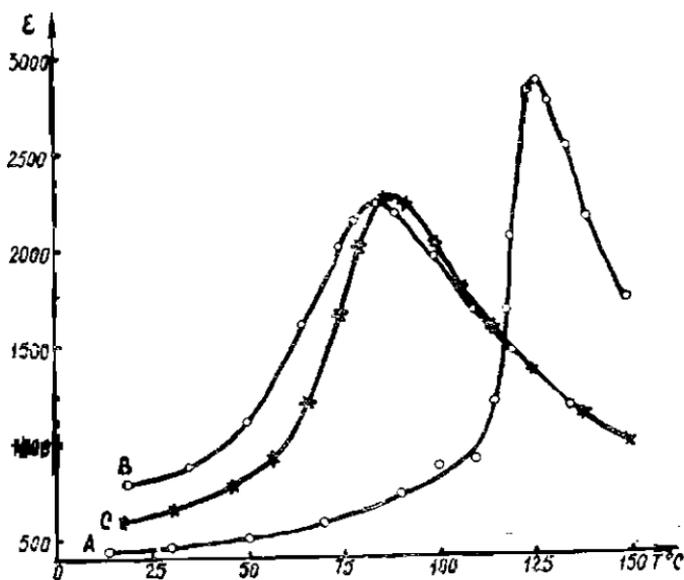


Рис. 13. $\epsilon = f(t)$ для $(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$ с добавкой 3% окиси никеля. A — кривая, где NiO введен после первого обжига; B — кривая, где NiO введен перед первым обжигом; C — вид кривой B через 23 дня.

Сильно измененные диэлектрические и керамические свойства можно объяснить тем, что, вводя окись никеля в шихту перед первым обжигом, при синтезе образуется $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2$, который известен из литературных данных (6).

Таблица 2

Диэлектрические и керамические свойства твердого раствора
($\text{Ca}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}$) TiO_3 с добавками

№, № п/п	Вводимая добавка	Конц. добавки в вес % (по расчету)	Макс. температур. область °С	Линейная усадка в %	Водопоглощение в %	Объемный вес г/см ³	Удельный вес г/см ³	ε при f = 1,5 мГц	Диэлектрические потери tg δ · 10 ⁴ при		
									f = 500 кГц	f = 1,5 мГц	f = 5,0 мГц
1	—	—	1430	7,7	8,7	3,2	4,46	166	107	81	52
2	ZrSiO_4	1	1400	7,7	8,6	3,3	4,45	152	44	34	33
3		2	1400	8,5	6,5	3,4	4,42	151	37	34	34
4		3	1350	8,1	7,4	3,3	4,40	147	47	43	41
5		4	1350	8,4	6,7	3,4	4,38	129	33	32	32
6		5	1350	9,3	5,1	3,5	4,32	133	24	24	27
7	Ca F_2	1	1400	8,4	8,6	3,2	4,42	173	95	80	59
8		2	1400	7,7	7,7	3,3	4,32	167	72	70	61
9		3	1350	6,5	8,9	3,1	4,30	151	69	68	67
10		4	1350	8,7	7,0	3,3	4,28	147	89	76	62
11		5	1350	10,0	5,6	3,5	4,25	140	82	72	66
12	SiO_2 аморфный	1	1350	7,1	8,4	3,2	4,40	140	138	68	40
13		2	1350	8,7	7,1	3,3	4,36	138	113	62	37
14		3	1275	8,1	7,7	3,2	4,32	111	168	71	37
15		4	1275	10,0	6,7	3,3	4,28	101	227	82	27
16		5	1275	10,6	6,4	3,4	4,23	94	177	70	17
17	—	—	1430	7,3	7,1	3,4	4,31	175	58	41	41
18	Bi_2O_3	1	1400	8,6	4,5	3,5	4,31	206	47	43	44
19		2	1400	8,3	6,9	3,4	4,44	188	45	36	40
20		3	1400	7,9	7,3	3,4	4,46	167	45	47	54
21		4	1400	7,3	7,4	3,3	4,52	160	47	48	54
22		5	1400	7,9	7,7	3,3	4,60	158	55	61	71
23	NiO	1	1400	8,3	6,5	3,4	4,31	178	41	25	23
24		2	1400	8,2	6,7	3,4	4,35	186	44	29	26
25		3	1400	8,0	6,7	3,3	4,39	165	48	28	22
26		4	1400	7,8	7,1	3,3	4,44	171	46	28	25
27		5	1400	7,5	7,2	3,4	4,50	163	48	34	25
28	Pb_3O_4	1	1400	7,0	7,7	3,2	4,35	165	47	40	47
29		2	1400	7,2	7,5	3,3	4,39	166	47	38	43
30		3	1400	7,3	7,4	3,4	4,45	163	44	39	40
31		4	1400	7,5	7,4	3,4	4,53	171	38	34	34
32		5	1400	7,5	7,2	3,4	4,61	160	36	36	38

Можно предполагать, что «освобождающиеся» окиси бария и кальция в данном случае играют роль минерализаторов и снижают температуру спекания.

Работы в этом направлении продолжаются.

Диэлектрические и керамические свойства твердого раствора $(\text{Ca}_{0,8}\text{Ba}_{0,2})\text{TiO}_3$ приведены в таблице 2.

Составы 1 и 17 при сравнении с идентичными составами, приведенными в предыдущих исследованиях (1), обнаруживают повышенные потери, что можно объяснить наличием слабо восстановительной среды при обжиге в силитовой печи. В результате происходит частичное восстановление двуокиси титана и снижается температура спекания.

Для составов 1 по 32 снималась зависимость $\varepsilon = f(t)$ (кривые не приведены). И в данном случае циркон является благоприятной добавкой. Материалы характеризуются малыми потерями, сравнительно высокой ε и малым отрицательным ТК ε .

Добавка CaF_2 снижает величину ε и температуру спекания. В интервале от 20 до 90°С составы 7 по 11 имеют ТК $\varepsilon = 0$, при 120°С появляется размытая область Кюри.

Аномальными диэлектрическими свойствами обладает твердый раствор с добавкой SiO_2 . При первом нагреве до 150°С и измерении $\varepsilon = f(t)$ обнаруживается сильное снижение ε до 100°С. При повторном нагреве это явление не наблюдается. Принимая во внимание также уменьшение угла потерь при высоких частотах, аномалию диэлектрических свойств можно объяснить присутствием слабо связанных ионов. Такие же аномальные диэлектрические свойства обнаруживает и $(\text{Ca}_{0,8}\text{Ba}_{0,2})\text{TiO}_3$ с добавкой Pb_3O_4 .

Из выше сказанного видно, что диэлектрические свойства твердого раствора $(\text{Ca}_{0,8}\text{Ba}_{0,2})\text{TiO}_3$ сильно зависят от технологии приготовления и вводимых примесей.

Поскольку ионы бария деформируют решетку титаната кальция, то такое состояние вероятно является не полностью стабильным, и при определенных условиях может происходить необратимое перемещение ионов в решетке, что выражается в аномальных свойствах вышеупомянутых составов.

Часть экспериментальной работы выполнена дипломантами химического и физико-математического факультетов: М. Шмида, Б. Бомика, В. Блохин, Э. Буйвид.

ВЫВОДЫ

1. Добавки ZrSiO_4 , CaF_2 , SiO_2 резко изменяют диэлектрические и керамические свойства твердых растворов $(\text{Ba}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{TiO}_3$ и $(\text{Ca}_{0,8}\text{Ba}_{0,2})\text{TiO}_3$. Циркон, как особенно благоприятная

добавка, может быть рекомендован при промышленном изготовлении сегнетоэлектриков.

2. Добавки V_2O_5 , Pb_3O_4 и NiO , введенные при вторичном обжиге, не реагируют с твердыми растворами, причем ухудшаются диэлектрические свойства основного материала.

3. При введении добавки закиси никеля в шихту перед первичным обжигом, сильно снижается температура спекания и точка Кюри смещается в сторону низких температур, что представляет известный промышленный интерес.

4. Сегнетоэлектрики синтезированные в силитовой печи, по сравнению с обжигом в платиновой печи, обладают повышенными потерями, связанными с частичным восстановлением двуокиси титана.

5. Воспроизводимость диэлектрических свойств сегнетоэлектриков может быть достигнута только при строгом соблюдении технологического режима.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Ансур, Э. Ж. Фрейдельфелд, В. Я. Фрицберг, Известия АН ЛатССР, 7, 119 (1957).
2. R. G. Graf, Ceramic Age, Nr. 12, 16 (1951).
3. D. E. Ruse, Rustum Roy, J. Amer. Cer. Soc., 38, 389 (1955).
4. Graham W. Marks, Lester A. Monson, Ind. Eng. Chem., 47, 1620 (1955).
5. Alfons Herspring, Elektrotechnische Zeitschrift, 77, 53 (1956).
6. И. П. Богородицкий, И. Л. Полякови, Г. К. Кириллова, А. М. Эйделкин, Электричество, 7, 56 (1954).
7. Г. И. Сканаов, А. М. Деменина, ЖЭТФ, 31, 565 (1956).
8. Э. К. Келер, Н. А. Говина, А. К. Кузнецов, А. Б. Андреева, Ж. прикл. хим. XXX, 682 (1957).
9. E. N. Bunting, G. R. Schelton, A. S. Creamer, J. Amer. Cer. Soc. 30, 114 (1947).
10. Frank Kulcsar, J. Amer. Cer. Soc. 39, 13 (1956).

О. Эйдук и Я. Линаберг

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОТВЕРДОСТИ ГЛАЗУРЕЙ

1. ВВЕДЕНИЕ

Метод определения микротвердости — один из наиболее тонких способов механических испытаний материалов. В последнее время этот метод широко применяется для определения твердости металлов, минералов, искусственных абразивов, стекол и эмалей (1, 2). Этот метод применяется и в керамике при исследовании глазурей (3,4). Нами применялся также при исследовании взаимодействия глазурей с черепком, для чего изготовлялись косые аншлифы.

Прибор определения микротвердости ПМТ-3 позволяет быстро и точно определить микротвердость при строгом соблюдении определенной методики. Однако, несмотря на много положительных качеств, ПМТ-3 имеет 2 существенных недостатка:

1) аппарат не имеет устройства для его точного отрегулирования;

2) отсутствует возможность прямого измерения глубины indentation пирамиды при разных нагрузках.

Первый из этих недостатков различные авторы пытались устранить применением эталонного материала (2). Среди таких материалов особенно выделяется каменная соль, как по своей доступности, так и по постоянству состава (5).

Результаты, полученные при проверке нашего прибора ПМТ-3 № 00053, 1955, представлены в таблице 1.

Кроме того была определена микротвердость кварцевого стекла. Полученный результат — 697 ± 10 кг/мм² при 100 г — довольно хорошо совпадает с данными Эйнсуерта (6) — 710 кг/мм².

Из приведенных результатов видно, что совпадение нами полученных результатов с литературными находится в допустимых пределах.

Второй недостаток исключает возможность установить изменения размеров отпечатка со временем после вдавливания алмазной пирамиды, вследствие упругости материала.

Микротвердость каменной соли в зависимости от нагрузки в кг/мм²

Величина нагрузки Г	Исследователи					
	Лаб. техн. сил. силикатов ЛГУ	Егоров (2)	Гогоберидзе (2)	Курицин (5)		
	величина диагонали в μ	Микротвердость				
			1.	2.		
10	28,6	22,6 ± 0,3	18,9	25,6	18,1	22,8
20	42,2	20,8 ± 0,2	16,4	22,8	19,2	20,1
50	69,3	19,3 ± 0,2	19,2	21,9	20,7	21,3
100	99,6	18,8 ± 0,2	18,5	22,3	21,6	20,5
200	142,6	18,5 ± 0,3	16,8	22,3	22,0	20,4

2. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ОТПЕЧАТКА

Общая методика определения микротвердости описана в литературе (1, 2).

Установлено, что при исследовании глазурей — хрупкого материала, расстояние между центрами соседних отпечатков должно быть не менее 3—4 d (d — диагональ отпечатка).

Для определения микротвердости в какой-нибудь точке теоретически лучше всего было бы нанести там отпечаток и его точно измерить. Так как это невозможно, то для уменьшения погрешности Гогоберидзе (2) рекомендует измерить диагональ 50 отпечатков. Указывается, что уверенное значение микротвердости, не зависящее от числа измерений, получается при числе отпечатков >40 (7). Приведенные способы требуют много времени и применимы только для однородных веществ где можно достичь высокую точность определения, а не для гетерогенных веществ — глазурей.

Из теории погрешностей известно, что увеличение количества измерений сверх десяти относительно немного снижает погрешность измерения диаметра отпечатка, поэтому в данной работе приведенные результаты микротвердости вычислены после измерения 10 отпечатков.

У каждого отпечатка измерялись обе диагонали 3 раза при помощи окулярного микрометра ЛМ9-2 (если результаты отличались больше чем на 2—3 деления шкалы — N, то проводились дополнительные измерения). Из таким образом полученных 6 чисел определялась средняя длина диагонали $d = N \cdot 0,222 \mu$. Полученные 10 чисел не отличались больше чем на 2 деления, т. е. 0,444 μ , что соответствует в среднем 20 кг/мм². Для каждой средней длины диагонали определялась микротвердость — H по известной формуле (1):

$$H = \frac{1854 \cdot P}{d^2} \text{ кг/мм}^2,$$

где Р нагрузка в г. Таким образом полученные результаты для одного образца стекла-флинта при нагрузке 100 г приведены в таблице 2, в качестве примера.

Полученное численное значение Н на гомогенной поверхности характеризует среднюю величину микротвердости глазури этого района ($\approx 0,3 \times 0,3$ мм), где отпечатки были нанесены.

Для установления точности описанной методики, определялась Н гомогенным силикатным материалам — оптическим стеклам. Рассчитанная погрешность ΔH в данном случае должна характеризовать точность методики. Полученные результаты представлены в таблице 3. Из данных этой таблицы можно вычислять, что при нагрузках 20—40 г ($d \approx 8—10 \mu$) квадратная ошибка (максимальная) составляет $\approx 1,5\%$, а при 50 г ($d \approx 25 \mu$) она уменьшается до 1% и меньше. Полученные данные соответствуют литературным данным (6).

Т а б л и ц а 2

Пример определения микротвердости

№ п. п.	d в делениях			H кг/мм ²	Отклонение измерения H от средн. арифметич. величины (Δ)	Δ^2
	вертик.	горизонт.	среднее значение			
1	92 93 92	91 91 90	91.5	450	-9	81
2	94 93 93	91 90 91	92.0	445	-4	16
3	94 93 92	90 92 92	92.2	443	+2	4
4	94 94 93	91 92 92	92.5	440	-1	1
5	94 93 93	92 92 90	92.3	442	+1	1
6	93 94 95	92 92 92	93.0	435	-6	36
7	95 93 94	92 91 92	92.8	437	-4	16
8	93 94 93	91 91 92	92.3	442	+1	1
9	93 93 94	92 91 93	92.7	438	-3	9
10	93 94 94	92 91 92	92.7	438	-3	9
				4410	0	174

$$H_{\text{средн.}} = \frac{\Sigma H}{10} = \frac{4410}{10} = 441 \text{ (кг/мм}^2\text{)}$$

$$\text{Максимальная погрешность измерений } \Delta H_{\text{макс.}} = \pm 3 \sqrt{\frac{174}{9.10}} \approx \pm 4 \text{ (кг/мм}^2\text{)}$$

$$H \pm \Delta H_{\text{макс.}} = 441 \pm 4 \text{ (кг/мм}^2\text{)}$$

Попутно микротвердости определялась и микрохрупкость, которая характеризовалась числом отпечатков с трещинами из 10 нанесенных отпечатков после 30 мин. выдержки.

Микротвердость и микрохрупкость некоторых оптических стекол (I)

нагрузка г	Стекло крош			Стекло флинт			
	H ± Δ H	H кг/мм ²	Микро- хрупкость	нагрузка	H ± Δ H	H кг/мм ²	Микро- хрупкость
30	561 ± 12	12	0	20	459 ± 12	12	0
40	570 ± 10	10	0	25	453 ± 5	5	0
50	553 ± 6	6	2	30	445 ± 7	7	3
75	525 ± 9	9	7	50	442 ± 9	9	9
100	537 ± 7	7	10	100	441 ± 4	4	10
150	536 ± 4	4	10	150	438 ± 7	7	10

При определении микротвердости глазури — табл. 4 ΔH значительно увеличивается, особенно на границе глазури черепка, где имеется наибольшая неравномерность. Увеличение ΔH до несколько % указывает на неравномерность твердости в том районе, где нанесены соответствующие 10 отпечатков.

Таблица 4

Микротвердость на поверхности косого шлифа глазури R₃

	Огнеупор- ванная поверхность	Середина апплифа	Граница глазури — черепка
H ± Δ H	450 ± 8	450 ± 10	510 ± 30
Δ H %	1.8	2.2	5.6

3. ЗНАЧЕНИЕ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТИ

При определении изменений H на поверхности глазурных покрытий необходимо было установить, происходят ли эти изменения вследствие взаимодействия глазури с черепком или H зависит от способа обработки поверхности стекловидного материала, в частности глазури. В литературе по этому вопросу нет единого мнения. Ряд исследователей считает, что микротвердость на поверхности отличается от таковой в глубинных слоях. Это отличие объясняется или образованием наклепа, или зоны разрыхления (2). Августиник отмечает ряд случаев, где микротвердость на поверхности стекол значительно повышена (4, 8). Некоторые авторы (9) отрицают поверхностные эффекты. Чтобы выяснить точность измерений по нашей методике, были проведены определения H на сравнительно однородном материале — оконном стекле завода Саркандаугава.

толщиной 2,6 мм — табл. 5. Химический состав этого стекла и других исследованных материалов представлен в табл. 6. Из данных табл. 5 видно, что H одинаков по всей толщине пластинки. Различные способы обработки, исключая термической, а также изменение среды, не оказали заметного влияния на изменение H . Небольшое изменение H при термической обработке можно объяснить некоторым изменением структуры. Известно, что механическая прочность стеклообразных веществ зависит от структуры и определяется в основном двумя факторами: химическим строением материала и физической структурой макрообъёма (10, 11).

Полученные данные совпадают с наблюдениями Эйнуэрта (9), который установил, что на гладкой поверхности стекла получаются одинаковые величины H как на механически полированной, так и огненно-полированной поверхностях, а также вблизи излома.

4. ЗНАЧЕНИЕ НАГРУЗКИ

Известно, что H зависит от нагрузки, что видно в табл. 1, 3, 5. Какая же причина этому различию? Харьсес (12) объясняет это отличие действием различных упругих сил после деформации с разными нагрузками.

Горсберидзе (2) считает, что вследствие различной глубины отпечатка поверхностный слой в различной степени влияет на результат определения H и не придаёт решающего значения упругим силам.

Нам определена H сравнительно твердого материала — стекла и глазурей при нагрузке 20–200 г, поэтому влияние поверхностного слоя не имеет решающего значения. Это подтверждается тем обстоятельством, что шлифовка и полировка не влияют явно на H — табл. 6 и 7.

Для полирования применялся корундовый порошок — К № 5.

В наших исследованиях (со стеклами и глазурями) не удалось применить рекомендованный Харьсесом (12) способ поправки результатов H вследствие того, что при различных нагрузках получались сильно отличающиеся поправочные величины.

При определении H стеклом и глазурью часто в отпечатках при больших нагрузках появляются трещины. Для выяснения влияния этих трещин на величину H был проведен ряд сравнительных определений на отпечатках как с трещинами, так и без них. Трещины часто образуются не сразу, а через некоторый промежуток времени, поэтому измерения диагоналей отпечатка производились 3 раза: через 30 сек., 30 мин. и 24 часа после полу-

Микротвердость оконного стекла зав. „Саркандаугава“ при различной подготовке образца

№ пп.	Обработка образца	Отдаленность от поверхности образца	$H \pm \Delta H$ кг/мм ²	Нагрузка F	Микро- трещины	
1	Не шлифован	На поверхности	512 ± 6	100	—	
2	Шлифование в воде	На огне-полированной поверхности	На месте, защищенном от воды	512 ± 4	100	—
3			На месте, доступном для воды	509 ± 6	100	—
4		Очень близко к поверхности	511 ± 9	100	—	
5			513 ± 5	100	—	
6			0,49 мм	521 ± 7	100	—
7			0,69 мм	513 ± 7	100	—
7			2,21 мм	513 ± 7	100	—
8	Медленное охлаждение после 4-часового прокаливания при 600°	На поверхности, шлифованной перед прокаливанием	551 ± 11	25	—	
9			523 ± 3	50	8	
10			520 ± 8	100	10	
11		На нешлифованной поверхности	543 ± 18	25	—	
12			538 ± 17	50	9	
13	526 ± 6	100	10			
14	Шлифование в парафиновом масле	0,20 мм	519 ± 6	100	—	
15			509 ± 9	150	—	
16			524 ± 12	50	—	
17	После шлифовки в масле шлифование в воде	0,2 мм	519 ± 8	100	—	
18	После 12-часовой выдержки в воде	0,9 мм	512 ± 8	100	—	
19			529 ± 9	50	—	

чения отпечатка. Оказалось, что после 30 сек. трещины редко обнаруживались, после 30 мин. выявились все трещины, а в дальнейшем новые трещины больше не появлялись. Таким образом полученные данные измерений диагоналей колебались в пределах одного деления окулярного микрометра. Следовательно, образование единичных трещин практически не влияет на величину диагоналей, т. е. на H . Такой вывод был сделан Эйнсуертом, что позволяет для уточнения определения H пользоваться большими нагрузками.

Составы исследованных материалов в молях (глазури) или в % (стекла)

Обозначение материала		Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	BaO	SrO	ZnO	PbO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	F
Глазури	Р ₂	0,17	0,04	0,07	0,04	0,06	—	0,16	0,46	0,15	0,03	2,12	0,04	0,42
	Б	0,256	0,07	0,181	0,113	0,129	—	0,244	—	0,23	—	2,52	—	—
	Б'	0,256	0,077	0,181	0,113	0,129	—	0,244	—	0,23	—	2,52	—	—
	В _{1а}	0,4	—	0,1	0,08	0,084	0,084	0,252	—	0,05	0,15	2,5	—	0,1
	В _{1я}	0,4	—	0,1	0,08	0,084	0,084	0,252	—	0,05	0,15	2,5	—	—
Стекла	„Саркандаугава“	15,0	—	8,0	3,5	—	—	—	—	1,5	—	72,0	—	—
	Флинт	1,5	7,1	—	—	—	—	—	45,4	0,3	—	45,7	—	—

Таблица 7

Микротвердость оптических стекол (II)

Стекло	Нагрузка г	Н ± Δ Н кг/мм ²	
		перед полировкой	после полировки
Флинт	25	453 ± 5	453 ± 8
	100	441 ± 4	441 ± 4
Крон	50	553 ± 6	540 ± 12

5. ЗНАЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НАПЛАВЛЕНИЯ ГЛАЗУРЕЙ

Чтобы установить влияние температуры наплавления на Н глазури, была определена микротвердость ряда глазури, наплавленных при разных температурах. Исследовались свинцовые, борные и бессвинцовые-безборные глазури. Полученные результаты представлены в таблице 8. Из этих данных видно, что при повышении температуры наплавления у свинцовых глазури Н повышается, а микрохрупкость снижается. Это явление частично можно объяснить улетучиванием соединений свинца. У образцов остальных глазури Н практически не изменяется. С повышением температуры обжига снижается Δ Н, что указывает на увеличение однородности глазуриного покрытия с повышением температуры обжига. Следовательно, величина Δ Н дает некоторое указание о степени созревания, т. е. о гомогенизации глазуриного покрытия.

Микротвердость (1) и микрохрупкость (2) некоторых глазурей в зависимости от температуры наплавления

Обозначение глазури	Нагрузка, г	Температура наплавления °С							
		750	800	950	1000	1050	1100	1150	
Н ₄	25	1	412 ± 9		412 ± 10				
		2	7		5				
	50	1	400 ± 10		429 ± 8	491 ± 9	507 ± 8		
		2	10		9	1	0		
	75	1				471 ± 6			
		2				5			
	100	1	396 ± 7		424 ± 5	460 ± 6	497 ± 8		
		2	10		10	10	1		
	150	1					500 ± 5		
		2					8		
Б	50	1			584 ± 15	589 ± 9	577 ± 8		
		2			5	5	6		
Б'	100	1			569 ± 12	579 ± 10	575 ± 8		
		2			8	7	9		
Н ₁₃	50	1		543 ± 18		553 ± 14		544 ± 4	
		2		5		5			
	100	1		535 ± 13		532 ± 9		537 ± 1	
		2		10		10		10	
Н ₁₈	50	1		549 ± 11		512 ± 7		549 ± 3	
		2		4		5			
	100	1		526 ± 11		530 ± 10		543 ± 9	
		2		10		10			

ВЫВОДЫ

1. Выяснено влияние качества поверхности, величины нагрузки и температуры наплавления на величину микротвердости Н стекол и глазурей. Уточнена методика ее определения.

2. Точность определения Н у однородных стекол составляет 1—2%. Если отклонение в определении Н достигает 4—5%, то это указывает на негомогенность исследуемого образца.

3. Микротвердость у исследованных нами однородных стекол практически одинакова как на поверхности, так и по всей толщине образца и незначительно зависит от способа обработки поверхности.

4. Микротвердость с достаточной точностью можно определить и на отпечатках с единичными трещинами.

5. При повышении температуры наплавления снижается ΔH , а величина H значительно меняется у свинцовых глазурей. По величине ΔH можно судить о степени готовности глазури.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Хрущов и Е. С. Беркович, Приборы ПМТ-2 и ПМТ-3 для испытания на микротвердость, Изд. АН СССР, М., 1950.
2. Микротвердость, Тр. совещания по микротвердости АН СССР, М., 1951.
3. А. И. Августиник, Л. М. Белолинцевская, Ж. прикл. хим. **27**, № 6, 671 (1954).
4. А. И. Августиник, Е. П. Федорова, Ж. прикл. хим. **26**, № 9, 925—930 (1953).
5. А. Д. Курицина, Зав. лабор., **16**, 3, 381 (1950).
6. L. Ainsworth, Journ. of the Soc. of Glass Techn., **38**, Nr. 185, 520 (1954).
7. И. Л. Миркин и И. П. Трунин, Зав. лабор., **23**, 2, 229-235 (1957).
8. А. И. Августиник, Некоторые свойства глиноземистых стекол, Строение стекла, Изд. АН СССР, М.-Л., 1955, 227.
9. L. Ainsworth, Journ. of the Soc. of Glass Techn., **38**, Nr. 184, 494 (1954).
10. И. И. Китайгородский, Т. Н. Кешишян, М. Б. Этельбаум, Тр. Моск. хим. техн. инст. им. Менделеева, **21**, Промстройиздат, М., 1956.
11. E. Deeg, A. Dietzel, Glastechn. Ber., 1956, Nr. 6, 221—232.
12. W. Harjes, Silikattechnik, 6, Nr. 7, 284—287 (1955).

Ю. Эйдук

СМАЧИВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС ГЛАЗУРЯМИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ СОСТАВА

Введение

При получении качественных глазурных покрытий большое значение имеет смачивание черепка глазурью. Считают, что чем смачивание лучше, тем лучшего качества получаются и глазурные покрытия. Способность расплава, т. е. глазури, смачивать твердое тело — керамическую массу, как известно (1), зависит от соотношения поверхностного натяжения на трех границах раздела: расплав — воздух ($\sigma_{ж.г.}$), твердое тело — воздух ($\sigma_{тв.г.}$) и твердое тело — расплав ($\sigma_{тв./ж.}$), что представлено на рисунке.

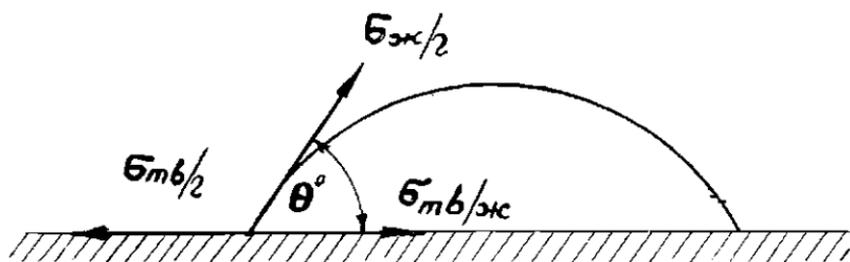


Схема смачивания твердого тела жидкостью.

Взаимосвязь между указанными величинами выражается известным уравнением краевого угла Θ :

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{тв./г.} - \sigma_{тв./ж.}}{\sigma_{ж.г.}}$$

$\cos \Theta$ часто и принимается мерой смачивания, чем больше $\cos \Theta$, тем лучше смачивание (2, 3).

Кроме жидкой фазы значение должно иметь и качество поверхности, время воздействия и т. д. Большое значение имеет размер пор, в которых может проникнуть глазурь под дей-

ствием поверхностных сил. В литературе (4, 5) приводится следующая формула:

$$x^2 = \frac{\sigma \cdot \cos \Theta}{2\eta} \tau t,$$

показывающая связь между квадратом глубины проникновения x , радиусом пор — r , временем воздействия — t , углом смачивания — Θ , поверхностным натяжением — σ и вязкостью η .

Смачивание черепка глазурью нельзя рассматривать как чисто физическое явление. В контактной зоне происходит химическое взаимодействие (1, 6, 7), причем образуются новые соединения, обеспечивающие более тесную связь глазури с черепком. При непрерывном взаимодействии жидкой фазы с твердой изменяется ее состав и физико-химические свойства. Θ меняется как от состава глазури, так и черепка (1, 6). Так, Азаров (8) установил, что с увеличением ионного радиуса катионов I группы, добавляемых к расплаву, ухудшается смачивание расплавом кислых твердых фаз и улучшается смачивание основных. Катионы II группы имеют противоположное влияние. Следовательно, кислотность черепка имеет большое значение.

Нельзя характеризовать глазурь какой-нибудь определенной температурой, при которой глазурь дала бы нормальное растекание, независимо от черепка. Эта температура у различных черепков будет разная, но закономерности до сих пор не установлены.

Смачивание сильно зависит от состава окружающего газа (9, 10). Так, Маринина (10) установила, что смачивание в различных средах зависит как от атмосферы, так и от взаимодействия жидкой и твердой фаз. Порядок зависимости смачивания от атмосферы следующий (в возрастающем порядке): аргон, CO_2 , вакуум, воздух. Наилучшее воздействие воздуха объясняется активной ролью кислорода.

Кроме смачивания на качество глазурных покрытий большое значение имеют вязкость и поверхностное натяжение глазури, но в данной работе эти величины конкретно рассматриваться не будут.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовались 19 различных типичных легколавких глазури: свинцовые, борные и безборные, состав которых представлен в табл. 1. У всех 19 глазури определялось смачивание

ими обожженного фаянсового черенка, а у четырех из них — обожженных и необожженных фаянсовых, тончарных и изразцовых масс. Применяется метод сидящей капли.

Состав этих керамических масс указан в таблице 2.

Методика исследования

Для определения смачивания изготавливались плиточки размером $45 \times 20 \times 5$ мм, которые медленно высушивались, и одна сторона которых отшлифовывалась, после чего часть образцов обжигалась:

а) фаянсовые — в горне РФФ завода при 1280° ,

б) тончарные и изразцовые — в электрической муфельной печи при 950° .

Другая часть приготовленных образцов применялась в необожженном виде. Из исследуемых размолотых сухих глазурей изготавливались брикеты $\varnothing 6$ мм следующим образом: глазурь немного смачивалась водой (как и при полусухом прессовании) и тщательно перемешивалась в ступке, потом через воронку насыпалась в стеклянную трубочку, $\varnothing 6$ мм, и утрамбовывалась фарфоровой палочкой до высоты 7 мм. Этим способом было удобнее изготавливать образцы, чем в стальных формах с применением гидравлического пресса. Для упрочнения изготовленных образцов, они подвергались обжигу до начала спекания. После такого обжига образцы отшлифовывались с торцов до тех пор, пока высота была равна диаметру. Таким образом подготавливались образцы для использования для определения степени смачивания статическим методом при различных температурах. На каждой пластинке размещались 3 образца и 3 такие пластинки помещались в специальную тигельную печь. Для устранения треска образцы предварительно подогревались в другой печи до температуры $500-600^\circ$, а потом быстро переставлялись в тигельную печь при соответствующей температуре. Выдержка — 1 час, после чего образцы быстро вынимались и охлаждались на воздухе.

Для измерения угла смачивания применялось проекционное устройство, увеличивающее размер образца $\times 10$ раз. Измерение угла производилось на экране прозрачным транспортиром и линейкой. θ определялся несколько раз в различных местах образца, и брался средний из 12 измерений. Точность определения около $2-4^\circ$, в зависимости от качества образца. Полученные данные представлены в таблицах 3-4.

Молярный состав и некоторые свойства исследованных глазурей

Обозначения	Na ₂ O	F ₂ O	Li ₂ O	CaO	MgO	BaO	SrO	ZnO	PbO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	TiO ₂	F	Степень нисл.	Интервал обжига °С		
																		начало	конец	Опт. темп. обж. °С
Свинцовые глазури																				
R ₁	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,009	—	—	1,576	—	—	—	1,53	750	900	820
R ₂	0,17	0,09	—	0,07	0,04	0,06	—	0,16	0,46	0,15	0,03	—	2,12	0,04	—	0,42	1,40	870	1100	970
R ₃	0,17	0,09	—	0,07	0,04	0,06	—	0,16	0,46	0,15	0,03	—	2,12	0,04	—	0,42	1,40	830	1100	950
R ₄	0,311	0,06	—	0,08	—	0,04	0,036	0,312	0,161	0,116	—	—	2,62	—	0,05	0,168	1,98	920	1050	1000
Борные глазури																				
R ₅	0,28	0,08	—	0,29	0,06	0,06	—	0,23	—	0,33	—	0,25	2,84	—	—	—	1,03	1000	1100	1050
R ₆	0,28	0,08	—	0,29	0,06	0,06	—	0,23	—	0,33	—	0,25	2,84	—	—	—	1,03	1000	1100	1030
R ₇	0,4	0,065	—	0,206	0,055	—	0,392	—	—	0,295	—	0,193	2,85	—	—	—	1,10	1000	1120	1100
R ₈	0,4	0,065	—	—	—	—	—	—	—	0,295	—	0,193	2,85	—	—	—	1,10	1000	1120	1050
R ₉	0,32	0,07	—	0,37	—	—	—	0,24	—	0,44	—	0,53	3,2	—	—	—	0,82	970	1120	1100
R ₁₀	0,32	0,07	—	0,37	—	—	—	0,24	—	0,44	—	0,53	3,2	—	—	—	0,82	970	1120	1050
R ₁₁	0,4	—	—	0,1	0,08	0,084	0,084	0,252	—	0,05	0,15	—	0,8	2,5	—	—	0,62	920	1100	950
R ₁₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Бессвинцовые и безборные глазури																				
R ₁₃	0,4	—	—	0,1	0,08	0,084	0,084	0,252	—	0,05	0,15	—	2,5	—	—	0,1	1,56	870	1080	1050
R ₁₄	0,2	0,2	—	0,1	0,075	0,1	—	0,325	—	0,075	0,15	—	2,294	0,08	—	0,5	1,42	1080	1150	1150
R ₁₅	0,25	0,1	0,05	0,02	0,05	0,1	0,13	0,3	—	0,1	—	—	2,0	0,084	0,084	0,005	1,67	880	1080	1030
R ₁₆	0,25	0,1	0,05	—	0,05	0,12	0,13	0,3	—	0,1	—	—	3,0	0,084	0,084	0,02	2,44	950	1120	1050
R ₁₇	0,4	0,1	—	0,1	0,08	—	—	0,32	—	0,1	—	—	3,0	0,15	0,08	0,3	2,48	950	1110	950
R ₁₈	0,4	—	—	0,1	0,08	0,084	0,084	0,252	—	0,05	0,15	—	2,5	—	—	—	1,56	880	1100	950
R ₁₉	0,033	0,068	0,263	0,232	0,055	—	—	0,35	—	0,241	0,07	—	2,2	—	—	—	1,14	1000	1100	1000
R ₂₀	0,256	0,077	—	0,181	0,113	0,129	—	0,244	—	0,23	—	—	2,52	—	—	—	1,49	1020	1170	1040
R ₂₁	0,256	0,077	—	0,181	0,113	0,129	—	0,244	—	0,23	—	—	2,52	—	—	—	1,49	1050	1170	1050
R ₂₂	0,256	0,077	—	—	0,113	0,129	0,181	0,244	—	0,23	—	—	2,52	—	—	—	1,49	1000	1070	1000
R ₂₃	0,256	0,077	—	0,181	0,113	0,07	0,059	0,244	—	0,23	—	—	2,52	—	—	—	1,49	1000	1120	1050
R ₂₄	0,15	0,20	—	0,09	0,06	—	0,11	—	—	0,42	—	—	4,12	—	—	—	1,82	950	1080	1000

Химический состав некоторых керамических масс, примененных для определения Θ в %

№ пп.	Наименование массы	K ₂ O + Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	SiO ₂	CO ₂	Ц. и. п.	TiO ₂	Степень кислотности
1	Гончарная, не обожженная . . .	4,99	7,21	3,82	14,51	7,99	0,22	49,91	6,9	11,21	0,81	1,02
2	Гончарная, обожженная при 950°	5,58	8,07	4,27	16,22	8,93	0,24	55,79		—	0,9	1,02
3	Фаянсовая, обожженная при 1280°	1,06	0,52	0,23	25,02	0,63		72,0			0,54	1,82
4	Изразцовая, обожженная при 950°	4,86	14,44	8,66	14,23	7,73	0,21	49,08			0,79	0,75

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенных данных видно, что с повышением температуры, т. е. с уменьшением вязкости, Θ также уменьшается. В интервале обжига колеблется в пределах от $\approx 21^\circ$ до 150° , не вызывая образований пороков. Самое плохое смачивание наблюдается на необожженной фаянсовой массе, степень кислотности которой наибольшая. Это показывает, что на этой необожженной массе при производстве изделий могут встречаться дефекты, что и наблюдается, поэтому желательна добавка веществ, улучшающих смачивание.

Свинцовая глазурь R₁ лучше смачивает гончарные и изразцовые массы, чем фаянс. Эта глазурь в одинаковой мере смачивает как обожженный, так и необожженный черепок, чем и объясняется широкое применение в свое время свинцовых глазурей и их удобство в работе. Необожженная изразцовая масса смачивается хуже.

Борная глазурь лучше всего смачивает массу для изразцов.

F и Fe₂O₃ содержащая бессвинцовая и безборная глазурь R₁₃ хуже всего смачивает фаянсовую массу, а гончарную и изразцовую — в одинаковой мере.

R₁₈, которая от R₁₃ отличается только отсутствием F, лучше всего смачивает обожженную фаянсовую массу, а хуже всего обожженный фаянсовый черепок. Необожженную гончарную массу эта глазурь смачивает лучше, чем обожженную. Следовательно, эта глазурь может быть использована для производства гончарных изделий.

Крайовой угол смачивания различными глазурями обожженного
фаянсового черепка при разных температурах

Обозначение глазурей	Температура °С									
	1150	1100	1050	1000	950	900	850	800	750	700
Свинцовые глазури										
R ₁				—	—	—	—	54	93	137
R ₂				—	—	21	43	78		
R ₃				—	—	25	57	91		
R ₄				63	97	100				
Борные глазури										
D ₁	35	72	95	116						
R ₅		80	110	123						
R ₆	39	44	77	115						
R ₇	28	53	72	113						
R ₈	50	83	100							
R ₉	45	85	97							
R ₁₀	—	—	—	42	64	80				
Бессвинцовые глазури										
R ₁₁	15—		57	65	90					
	25									
R ₁₂	~ 25	35	50	81	—					
R ₁₃			—	—	84	100	138			
R ₁₄			50	60	122					
R ₁₅			57	77	81					
K ₁			32	65	86					
A ₁₁			70							
A ₁₂	38	48								
A ₁₃	50	68	100							
A ₁₄	52	68	118							
A ₁₅	59	88	127	145						
A ₁₆	73	88	115							
A ₁₇	79	115	130							

При сравнении Θ глазурей R₁₃ и R₁₈ сказывается, что R₁₃ немножко улучшает степень смачивания глазурью голчарной и фаянсовой масс, но данных недостаточно, чтобы твердо это утверждать.

Микроскопические исследования показывают, что чем воз-
действие глазури на черепок сильнее, тем меньше Θ .

Работы по исследованию смачивания продолжаются.

Краевой угол смачивания некоторыми глазурями различных керамических масс

Температура °C	Массы					
	Фаянсовая		Гончарная		Изразцовая	
	необож- женная	обо- женная	необож- женная	обо- женная	необож- женная	обо- женная
Свинцовая глазурь R ₁						
700	166	137	135	122	141	124
750	123	93	56	62	106	70
800	112	54	54	62	52	49
Борная глазурь R _{1a}						
1050	142	100	140	115	127	51
1100	138	83	97	74	94	43
1150	134	50	49	25	43	22
Бессвинцовая глазурь R ₁₃						
950	148	90	102	93	84	86
1000	144	65	76	62	54	65
1050	100	57	43	43	28	44
Бессвинцовая глазурь R ₁₈						
750	140	86	98	95	110	99
1000	138	65	80	93	108	60
1050	109	32	44	46	57	39

ВЫВОДЫ

1. Смачивание — Θ — глазурями керамических масс в допустимом интервале обжига колеблется в значительном пределе (~ 21 до 150°), не вызывая пороков.

2. Не все глазури лучше смачивают массы в обожженном состоянии, как это часто принимается. Степень смачивания зависит как от состава глазури и черепка, так и от состояния поверхности и пористости черепка. Обыкновенно более пористый черепок смачивается глазурью хуже более плотного черепка. Те глазури, которые лучше смачивают необожженную массу, являются более пригодными для однократного обжига.

3. Свинцовые глазури в одинаковой степени смачивают как обожженные, так и необожженные массы, чем и можно объяснить хорошее качество глазурных покрытий при применении этого типа глазузей.

4. Присутствие фтора, повидимому, способствует смачиванию черепка. О значении других составных частей пока нет ясных данных.

5. Для выяснения причин различной степени смачивания черепка глазурью надо пользоваться петрографическими методами исследования и определить воздействие глазури на черепок.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Барзаковский и С. К. Дуброво, Физико-химические свойства глазури высоковольтного фарфора, Изд. АН СССР, М.-Л., 1953, 159—201.
2. Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, М.-Л., 1947.
3. А. А. Аппен, Вопросы развития технологии производства глазурованных покрытий, М., 1954, 19—28.
4. N. K. Adam, Principles of penetration of liquids into solids, Discussions Faradays Soc., 3, 5—11, 1948.
5. Comeforo, R. K. Hursh, Journ. Amer. Ceram. Soc., 35, Nr. 6, 142, (1952).
6. П. П. Будников, Физико-химические основы керамики, Промстройиздат, М., 1956, 215—223.
7. К. П. Азаров, Огнеупоры, 1951, № 4, 171.
8. К. П. Азаров, Доклады АН СССР, 82, 81, 1952.
9. M. Nimitnik, Fr., W. Kingery, J. Amer. Cer. Soc., 37, 18, 1954.
10. В. Т. Маркина, Тр. Всесоюзного научно-иссл. инст. стекла, 1956, № 33, 27.

1. А. Иссалнице и Ю. Я. Эйдук

ГЛУХИЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ НА БАЗЕ ФОСФАТОВ И ФТОРИДОВ

1. ВВЕДЕНИЕ

Фосфаты в виде костяной муки известны как первые глушители стекла и эмалей (1, 2). Со временем костяная мука была заменена фосфатом кальция и рядом других фосфатов (3).

В последнее время особенно актуальной стала проблема применения фосфатов в получении легкоплавких эмалей (4) с низким содержанием SiO_2 и соответственно высоким содержанием P_2O_5 и Al_2O_3 .

Соединения фтора тоже известны как глушители в стеклах и эмалях. Но стекла глушенные фтором, имеют склонность к кристаллизации (5), особенно если количество введенного фтора превышает 7% (6).

Для получения эмалей из фторосодержащих соединений наиболее употребляются: криолит, кремнефтористый натрий (1) и фторид кальция (7).

Фтористое глушение вызывается кристаллической фазой. В литературе указывается, что в эту кристаллическую фазу входят: CaF_2 (8), NaF и CaF_2 (1) или KF , NaF и ZnF_2 (5). Глушению способствует медленное охлаждение (7), кроме того фториды усиливают заглущенность фосфатных стекол (9).

Данных об использовании фторидов и фосфатов в глушении глазурей в литературе почти нет.

Rieke (10) характеризует фториды как глушители, которые дают мало надежд. Что касается фосфатов, то Чаке (2) указывает на то, что P_2O_5 желательно ввести в глазури фосфатом натрия, а CaO карбонатом кальция в таком соотношении, как в двузамещенном фосфате кальция.

Из короткого литературного обзора видно, что применение фторидов и фосфатов при глушении глазурей мало изучено.

Задача настоящей работы заключалась в выявлении возможности использования фторидов и фосфатов в получении глухих легкоплавких глазурей для строительной керамики.

2. СЫРЬЕ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследований за основу взяты две глазури K_1 и K_2 . Глазурь K_1 содержит много Al_2O_3 , но не содержит SiO_2 , а глазурь K_2 содержит много SiO_2 , но не содержит Al_2O_3 .

Молярный состав глазурей указан в табл. 1.

Таблица 1

Обозначение	Na_2O	CaO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	B_2O_3
K_1	0,6	0,4	0,5	—	0,1	0,3
K_2	0,6	0,4	—	2,5	0,1	0,3

Окислы вводились в шихту следующим сырьем: Na_2O — бурой, фосфатом и содой, CaO , BaO и SrO — в виде карбонатов, MgO и ZnO — как окислы, Al_2O_3 — просяновским каолином, SiO_2 — песком ловоселовского месторождения, P_2O_5 — двузамещенным фосфатом натрия, B_2O_3 — бурой и F — кремнефтористым натрием.

Методика изготовления глазурей, а также состав черепка, указаны в статье по изучению циркониевых глухих глазурей (11).

Изготовленным фриттам определялся линейный термический коэффициент расширения dilatометрическим методом.

Глазури наплавлялись в градиентной печи по Штегеру и при оптимальной температуре $950^\circ C$.

Наплавленным глазурям определялись: белизна фотоэлектрическим методом, качество поверхности (по Штегеру) и термическая стойкость. Изучена микроструктура поверхности глазурей в отраженном свете.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наплавляя глазури K_1 и K_2 в градиентной печи, глазурь K_1 во всем температурном интервале до 1050° оказалась не спекшейся и со сеткообразными трещинами. Глазурь K_2 — тоже имела сеткообразные трещины, но частично заплавленные.

При содержании 2,5 моля SiO_2 в глазури, нормально наплавляемая глухая глазурь получена только, понижая состав Al_2O_3 до 0,3—0,2 моля. По этому дальнейшие исследования велись с 0,2 моля Al_2O_3 .

Было изготовлено 15 глазурей, молярный и процентный состав которых показан в таблицах 2 и 3, а свойства полученных глазурей отображены в таблицах 4 и 5.

При полном замещении CaO на MgO в глазури (K_3) гляншение практически исчезает, но значительно увеличивается блеск глазури.

Химический состав глазурей в молях

№№ пп	Обозначение	Na ₂ O	CaO	MgO	SrO	BaO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	F
1	K ₃	0,6	—	0,4	—	—	—	0,2	2,5	0,1	0,30	—
2	K ₅	0,6	0,2	0,05	—	—	0,15	0,2	3,0	0,1	0,30	—
3	K ₁₁	0,6	0,2	0,05	—	—	0,15	0,2	3,0	0,1	0,30	0,10
4	K ₁₂	0,6	0,2	0,05	—	—	0,15	0,2	3,0	0,1	0,30	0,60
5	K ₁₃	0,6	0,2	0,05	—	—	0,15	0,2	3,0	0,1	—	0,10
6	K ₁₄	0,6	0,2	0,05	—	—	0,15	0,2	3,0	0,1	—	0,60
7	K _{14a}	0,6	0,2	0,05	—	—	0,15	0,2	3,0	0,1	—	1,00
8	K ₁₅	0,6	0,2	0,05	—	—	0,15	0,2	3,0	0,1	—	2,00
9	K ₂₈	0,45	0,2	0,05	—	0,15	0,15	0,2	3,0	0,1	0,30	0,05
10	K ₂₉	0,45	0,2	0,05	0,03	0,12	0,15	0,2	3,0	0,1	0,30	0,05
11	K ₃₀	0,45	0,2	0,05	0,06	0,09	0,15	0,2	3,0	0,1	0,30	0,05
12	K ₃₁	0,45	0,2	0,05	0,09	0,06	0,15	0,2	3,0	0,1	0,30	0,05
13	K ₃₂	0,45	0,2	0,05	0,12	0,03	0,15	0,2	3,0	0,1	0,30	0,05
14	K ₃₃	0,45	0,2	0,05	0,15	—	0,15	0,2	3,0	0,1	0,30	0,05
15	K ₃₅	0,45	0,2	0,05	0,09	0,06	0,15	0,3	3,0	0,1	0,30	0,05

Таблица 3

Химический состав глазурей в процентах

№№ пп	Обозначение	Na ₂ O	CaO	MgO	SrO	BaO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	F
1	K ₃	14,95	—	6,48	—	—	—	4,10	60,36	5,71	8,40	—
2	K ₅	12,47	3,76	0,68	—	—	4,09	6,84	60,40	4,76	7,00	—
3	K ₁₁	12,39	3,74	0,67	—	—	4,07	6,80	60,01	4,73	6,96	0,63
4	K ₁₂	12,01	3,62	0,65	—	—	3,94	6,59	58,18	4,59	6,74	3,68
5	K ₁₃	13,32	4,02	0,72	—	—	4,73	7,30	64,51	5,08	—	0,68
6	K ₁₄	12,88	3,88	0,70	—	—	4,23	7,06	62,38	4,92	—	3,95
7	K _{14a}	12,55	3,79	0,68	—	—	4,12	6,88	60,78	4,79	—	6,41
8	K ₁₅	11,79	3,56	0,64	—	—	3,87	6,47	57,12	4,50	—	12,05
9	K ₂₈	8,91	3,59	0,65	—	7,35	3,90	6,52	57,57	4,54	6,67	0,30
10	K ₂₉	8,96	3,60	0,65	1,00	5,91	3,92	6,55	57,84	4,56	6,71	0,30
11	K ₃₀	9,00	3,62	0,65	2,01	4,45	3,94	6,58	58,12	4,58	6,74	0,31
12	K ₃₁	9,04	3,64	0,66	3,02	2,98	3,96	6,61	58,41	4,60	6,77	0,31
13	K ₃₂	9,09	3,65	0,66	4,05	1,50	3,98	6,64	58,69	4,63	6,80	0,31
14	K ₃₃	9,13	3,67	0,66	5,09	—	4,00	6,67	58,98	4,65	6,84	0,31
15	K ₃₅	8,75	3,52	0,63	2,93	2,89	3,83	9,60	56,54	4,46	6,55	0,30

Чтобы улучшить блеск, не уменьшая глушение, MgO вводился в шихту в малом количестве — 0,05 моля.

CaO и P₂O₅ взяты в таком же соотношении как в двузамещенном фосфате кальция.

Влияние фтора на безборную глазурь проверено до 2,0 молей

фтора, а на боросодержащую глазурь — до 0,6 моля фтора. В боросодержащую глазурь больше ввести фтора не удалось, так как это увеличило бы количество Na_2O сверх необходимого.

В большом количестве фтор в глазурях данного состава не желателен. Уже начиная с 0,6 моля фтора (K_{14}) глазурь дает сильную кристаллизацию на поверхности, которая с увеличением количества вводимого фтора еще усиливается.

Микроструктура поверхности глазурей K_{12} и K_{15} (увеличение $450\times$) показана на рисунках 1 и 2.

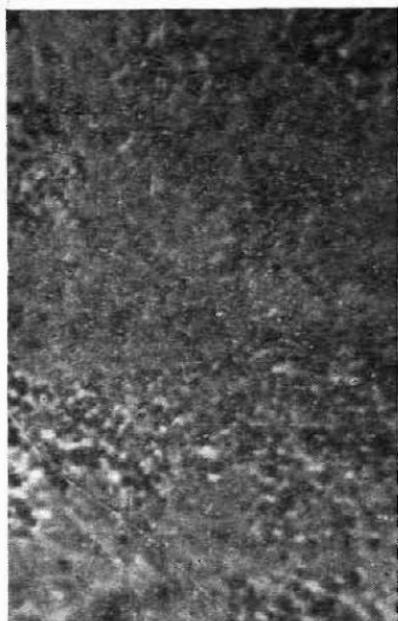


Рис. 1. Микроструктура поверхности глазури K_{12} .



Рис. 2. Микроструктура поверхности глазури K_{15} .

В глазури K_{12} с 0,6 моля фтора кристаллы образуют цепочки. В глазури K_{15} с 2 молями фтора кристаллы крупные, шарообразные, местами слившиеся в сплошную массу.

Чтобы улучшить термическую стойкость глазурей, часть (0,15 моля) окиси натрия заменено окисью бария и окисью стронция. Оба последние окислы желательно ввести в глазури приблизительно в одинаковых количествах.

Введение только одной окиси стронция в глазури вызывает кристаллизацию на поверхности при температуре выше 1000° . Введение только одной окиси бария вызывает такое же явление при температуре 900° .

BaO и SrO аналогично влияют и на свойства циркониевых глазурей (11).

Как видно из данных таблицы 4, полученные глухие глазури на базе фосфатов по качеству поверхности в целом относятся согласно Штегеру ко второй категории. Коэффициент линейного термического расширения глазурей около $80 \cdot 10^{-6}$. Белизна глазурей в пределах 60—70%.

Таблица 4
Свойства глазурей, наплавленных в градиентной печи

№№ шп.	Обозначение	Температура °С					
		спекание	повышение блеска	кристаллизация		оптимальная температура наплавления	допустимый интервал наплавления
				начало	конец		
1	K ₉	670	760	—	—	—	—
2	K ₈	660	750	—	—	900	870 > 1050
3	K ₁₁	660	740	—	—	870	850 > 1050
4	K ₁₂	630	730	—	—	850	830 > 1050
5	K ₁₃	610	790	—	—	840	820 > 1050
6	K ₁₄	590	760	760	1000	—	—
7	K _{14^a}	580	740	740	> 1050	—	—
8	K ₁₆	570	720	720	> 1050	—	—
9	K ₂₉	630	770	800	900	950	920 > 1050
10	K ₂₉	570	780	1030	> 1050	900	870 — 1030
11	K ₃₀	610	760	—	—	900	880 > 1050
12	K ₃₁	580	780	—	—	880	850 > 1050
13	K ₃₂	630	770	850	910	950	930 > 1050
14	K ₃₃	630	760	1020	> 1050	900	870 — 1020
15	K ₃₅	640	750	—	—	920	900 > 1050

Таблица 5
Свойства глазурей, наплавленных при температуре 950°С

№№ шп.	Обозначение	Белизна (барит 100%)	Качество поверхности по Штегеру	Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^{-6}$
1	K ₉	62	IV	—
2	K ₈	64	II	82,2
3	K ₁₁	63	I	83,8
4	K ₁₂	54	I	99,0
5	K ₁₃	68	II	101,0
6	K ₁₄	62	III	103,0
7	K _{14^a}	63	IV	—
8	K ₁₆	66	IV	—
9	K ₂₉	62	II	89,5
10	K ₂₉	63	I	90,5
11	K ₃₀	60	II	87,0
12	K ₃₁	66	II	72,6
13	K ₃₂	64	II	—
14	K ₃₃	67	III	81,2
15	K ₃₅	68	II	75,8

Изучение фосфатных глазурей не закончено. Продолжается работа по увеличению белизны и уменьшению линейного коэффициента расширения глазурей.

ВЫВОДЫ

1. Получены легкоплавкие глухие глазури на базе фосфатов в составах с высоким содержанием Al_2O_3 и SiO_2 .

2. Введение фтора в глазурих с выше 0,1 моля не желательно, так как фтор заметно не влияет на глушение, но способствует кристаллизации на поверхности и уменьшает термическую стойкость.

3. Полученные глазури применимы для производства глазурованных стеновых плиток и печных изразцов из керамической массы, содержащей около 28% $CaCO_3$.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Rieke, Ber. Deutsch. Keram. Ges., 17, 182 (1936).
2. F. Zschacke, Keram. Rundsch., 49, 197 (1942).
3. P. A. Huppert, Ceram. Age, 61, 32 (1953).
4. W. F. Baldwin, Journ. Amer. Cer. Soc., 31, (1948).
5. Blau, A. Silverman and V. Hicks, Journ. Amer. Cer. Soc., 19, 63 (1936).
6. F. Fochmann, Glas-Email-Keramo-Technik, 3, 69 (1952).
7. L. Viethaber, Emailwaren-Ind., 12, 69 (1935).
8. A. Thürner, Glasshütte, 65, 359 (1935).
9. F. Kraze, Sprechsaal, 47, 536 (1914).
10. L. Stuckert, Ber. Deutsch. Keram. Ges., 20, 215 (1939).
11. А. Исаакидзе и Ю. Эйдук, Ученые записки ЛГУ, XIV, Хим. фак., IV, 167 (1957).

Ю. Я. Эйдук, Н. Г. Пауки и О. С. Максимова

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ФРИТТОВАННЫХ ГРУНТОВЫХ ЭМАЛЕЙ ПО ЧУГУНУ

ВВЕДЕНИЕ

В литературе мало данных о способах определения факторов, влияющих на качество грунта для чугуна. Известно (1—4), что грунт для чугуна должен быть пористым, но в то же самое время достаточно прочным, но какого порядка должны быть эти свойства, неизвестно.

В связи с этим на кафедре технологии силикатов были поставлены опыты по выяснению влияния водопоглощения и термического расширения различных грунтов на качество эмалей. Были также проведены определения смачиваемости грунтов покровными эмалями.

Вышеуказанные исследования в некоторой степени были связаны с улучшением качества эмалированных изделий на заводе «Ригас Сарканыс Металистс».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исследуемых грунтов были выбраны малооборотный грунт завода «Ригас Сарканыс Металистс», многооборотный грунт, полученный спеканием песка с бурой (5) и безборные грунты со стекольным боем (4) и с титановым шлаком (3).

Для определения смачиваемости с грунтом были взяты многооборотные, малооборотные и безборные покровные эмали.

Составы шихт грунтовых и покровных эмалей приведены в таблице 1, химические составы в таблице 2, а мельничные добавки указаны в таблице 3.

В работе применялся чугун завода «Ригас Сарканыс Металистс». Чугун имеет феррито-перлитовую структуру и содержит С — 3,3%, Р — 0,2% и S — 0,12%.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Изготовление опытных фритт и эмалей, а также определение термического расширения проводилось по методике, широко описанной в литературе (6). Водопоглощение определялось

Состав шихты исследуемых эмалей
(в вес частях)

Сырье	Грунтовые эмали				Покровные эмали			
	А	В	С	Д	Е	Р'''	Г	Г
Новоселовский песок	46,50	14,80	60	80	12,40	50,90	27,90	44,60
Елнсеевский пегматит	29,0				33,80		32,50	15,97
Плавиковый шпат	4,65	15,80			4,45		5,81	4,65
Сода	13,95	10,55			30,04	5,98	18,60	30,01
Селитра (натриевая)					3,56	12,26	4,07	3,12
Бура	17,40			40	26,70	21,60	10,45	
Поташ	3,48				2,22		2,91	
Криолит					11,55	12,40	13,95	
Полевой шпат		31,60						
Карбонат бария		5,28						
Карбонат цинка						6,10		
Мел								6,05
Двуокись титана						17,80		
Титановый плавленый			40					10,45
Фосфат натрия (Na ₃ PO ₄)	1,17							
Стекл. бой		27,40						

Таблица 2

Химические составы фритт исследованных эмалей (в %)

Обозначение	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	CaF ₂	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	NaAlF ₄	BaO
А	66,50	4,17	0,29	4,68	0,57	—	13,30	3,23	6,45	0,03	—	—
В	55,70	6,72	2,62	15,80	0,86	0,01	10,40	3,95	—	0,05	—	4,1
С	71,20	0,61	0,17	—	0,23	15,50	12,40	0,10	—	0,03	—	—
Д	78,60	0,82	0,16	—	0,16	—	6,30	0,13	13,83	0,04	—	—
Е	46,00	6,00	0,12	5,42	0,26	—	12,90	3,20	11,90	0,01	14,10	—
Р'''	48,60	—	—	—	—	17,30	10,70	—	7,70	—	11,60	—
Г	51,60	4,63	0,85	5,82	0,43	—	15,95	3,04	3,78	—	—	—
Г	62,74	3,24	3,84	4,80	0,06	4,25	20,43	0,62	—	0,02	13,9	—

взвешиванием обожженных образцов с грунтом до и после погружения в воду. Для определения впитывания воды грунтовой эмалью в изделиях под покровной эмалью применялся так называемый, способ «пятен», разработанный на кафедре технологии силикатов ЛГУ. По этому способу, на эмальевом покрытии образца просверливались небольшие углубления диаметром около 1 мм, куда наносилась капля чернил. При слишком высокой пористости грунта под покровной эмалью образовывалось пятно.

Мельничные добавки (в % — от веса фритт)

Обозначения		Добавки							
		песок	каолин	сода	часовый ороскал глина	Na_2PO_4	TiO_2	огневый лимонит бентонит	NaNO_2
Грунтово- эмали	A	—	15	0,5	—	—	—	—	—
	B	10	—	2,0	5,0	1	—	—	—
	C	—	—	—	—	—	—	2	—
	D	30	—	2,0	5,0	—	—	—	—
Центральные эмали	E	—	—	—	5,0	—	—	—	—
	R'''	—	—	—	—	—	—	1,0	1,0
	I	—	—	—	5,0	—	—	—	—
	G	—	—	—	—	—	12,0	1,0	—

Угол смачивания между разными эмальями и грунтами определяется методом «лежащей капли» (7).

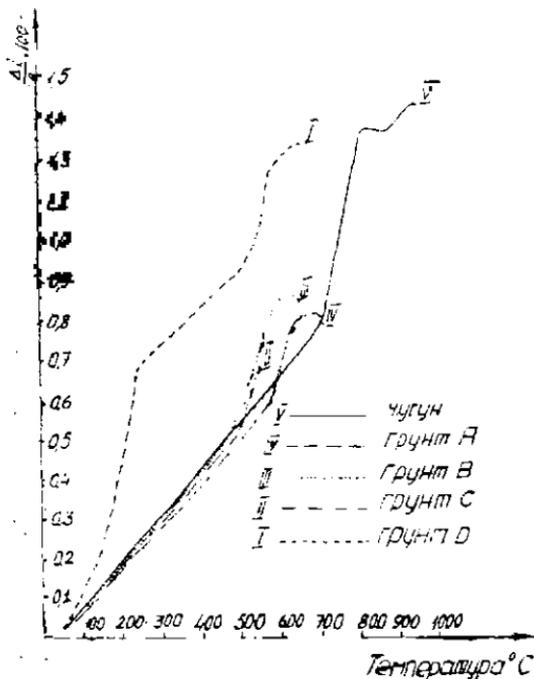


Рис. 1. Кривые термического расширения чугуна и грунтовых эмалей.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты определения термического расширения чугуна и грунтовых эмалей приведены на рис. 1.

Видно, что все прунты, кроме грунта D, сфриттованного из песка и буры при темп. $\sim 1250^\circ$, имеют кривые расширения близкие к кривой расширения чугуна. Ход кривой расширения грунта D имеет резкие переломы в интервале температур $180-220^\circ$ и $500-600^\circ$. Перелом при $500-600^\circ$ объясняется модификационным переходом β кварца в α кварц (8). Наблюдаемое нами в интервале $180-220^\circ\text{C}$ резкое увеличение линейного расширения можно объяснить низкотемпературными превращениями кристобалита. Известно, что в случае фриттования грунта D при 900° резкого роста коэффициента термического расширения при темп. $180-220^\circ$ не наблюдается (8). В литературе также имеются интересные данные об изменении хода кривых расширения стекол в зависимости от предшествующей тепловой обработки (9). В нашем случае фриттование грунта при 1250° , видимо, создало благоприятные условия для образования кристобалита, что по всей вероятности не имеет места при 900° .

Рассмотренный нами случай указывает, что не только химический состав грунта, но и его предварительная тепловая обработка влияет на ход кривой термического расширения в соответствие ее с кривой термического расширения чугуна, что часто не учитывается.

Результаты исследования влияния различных режимов обжига грунта на водопоглощение его, на качество эмалированной поверхности и на склонность образования пятен под покровной эмалью приведены в таблице 4.

За оптимальные могут быть приняты также режимы обжига грунта, в результате которых на грунте под покровной эмалью не образуются пятна, грунт не отделяется от чугуна и на покровной эмали нет пузырей.

Оптимальные режимы обжига для исследуемых грунтов приведены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что самый широкий интервал обжига имеет безборный грунт с титановым плавнем (С). Этот грунт можно рекомендовать заводу вместо применяемой сейчас на заводе «Ригас Сарканайс Металисте» малоборной грунтовой эмали, имеющей высокотемпературный и узкий интервал обжига.

Водопоглощение исследуемых грунтов, обожженных при оптимальных условиях, до нанесения покровных эмалей, колеблется в пределах $10-17\%$ (табл. 4).

Смачиваемость грунтовых эмалей покровными характеризуется величиной краевого угла.

Температура обжига °С	Исследованные свойства	Время обжига в минутах																																			
		5						10						15						20						25						30					
		Грунтовые эмали																																			
		A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D												
750	Водопоглощение в %	32	20	20	43	30	16	19	39	29	12	18	37	28	9	17	34	27	6	17	31	26	3	16	28												
	Качество грунта	—	0	—	—	—	0	—	—	—	0	0	—	—	+	0	—	—	+	0	—	—	+	0	—												
775	Водопоглощение в %	29	6	19	37	28	5	17	35	28	3	15,5	33	27	2	14	31	26	2	12	30	25	1	10	28												
	Качество грунта	—	—	0	—	—	+	0	—	—	+	0	—	—	+	0	—	—	+	0	—	—	+	0	—												
800	Водопоглощение в %	28	1	16	34	27	1	14	33	27	1	12	31	26	1	10	30	25	1	8	28	24	1	6	27												
	Качество грунта	—	+	0	—	—	+	0	—	—	+	0	—	—	+	0	—	—	+	0	—	—	+	0	—												
825	Водопоглощение в %	27	—	16	30	26	—	13	29	26	—	11	28	25	—	1	27	24	—	6	27	23	—	3	26												
	Качество грунта	—	+	0	—	—	+	0	—	—	+	0	—	—	+	0	—	—	+	0	—	—	+	0	—												
850	Водопоглощение в %	26	—	15	29	25	—	12	28	24	—	10	27	23	—	7,5	26	23	—	5	26	22	—	2,5	26												
	Качество грунта	—	+	0	—	—	+	0	—	—	+	0	—	—	+	0	—	—	+	0	—	—	+	0	—												
875	Водопоглощение в %	24	—	15	28	22	—	12	27	20	—	9,5	25	18	—	6	24	17	—	4	24	15	—	2	22												
	Качество грунта	—	+	+	—	—	+	+	—	—	+	+	—	—	+	+	0	—	+	+	—	0	—	+	—												
900	Водопоглощение в %	22	—	15	27	18	—	12	25	15	—	9	24	12	—	6	22	9	—	1,5	21	6	—	1	19												
	Качество грунта	—	+	+	—	—	+	+	—	0	—	+	+	—	+	+	—	+	+	—	+	+	—	+	—												

Обозначения: — появляются пятна под покровной эмалью,

0 качество хорошее,

+ эмаль вместе с грунтом отделяется от чугуна (пережог).

Беличины краевых углов при разных температурах различных покровных эмалей на исследуемых грунтах приведены в таблице 5.

Результаты показывают, что в нашем случае смачиваемость покровными эмалями безборных и борных грунтов практически не отличается. Титаносодержащие покровные эмали лучше смачивают грунт с титановым плавленем, по сравнению с другими грунтами.



Рис. 2. Исследованные режимы обжига грунтовых эмалей

Таблица 5

Смачиваемость грунтовых эмалей покровными эмалями — θ°

Грунтовые эмали	Температуры обжига											
	750				800				850			
	Покровные эмали											
	Е	R'''	I	G	Е	R'''	I	G	Е	R'''	I	G
A	114°	91°	126°	115°	93°	110°	81°	124°	60°	76°	56°	73°
B	100°	99°	106°	109°	82°	86°	85°	150°	78°	75°	77°	91°
C	119°	90°	101°	124°	88°	92°	82°	127°	74°	105°	46°	62°
D	108°	92°	104°	112°	95°	100°	90°	124°	86°	81°	56°	61°

ВЫВОДЫ

1. Температура фриттования грунтовых эмалей (состав D) влияет на ход кривой термического расширения грунта.
2. Разработан способ определения впитывания воды грунтом под покровной эмалью.
3. Безборные грунты, содержащие титановый плавень, имеют широкий интервал обжига и могут быть рекомендованы производству вместо заводского грунта А.
4. Смачиваемость исследованных борных и безборных грунтов покровными эмалями практически одинакова.

ЛИТЕРАТУРА

1. *H. Karmaus*, Sprechsaal, **67**, 1 (1934).
2. *L. Vielhaber*, Emailtechnik, Berlin, 1939.
3. *R. Märker*, Emailliertechnik, Leipzig, 1956.
4. *L. Stuckert*, Die Emailfabrikation, Berlin, 1941.
5. *H. Karmaus*, Sprechsaal, **68**, 241 (1935).
6. *В. Я. Локишич*, Технология эмалирования металлических изделий, Москва, 1955.
7. *В. П. Барзаковский и С. К. Дуброво*, Физико-химические свойства глазурей высоковольтного фарфора, М.-Л., 1953.
8. *W. Lemme*, Sprechsaal, **66**, 250 (1933).
9. *В. В. Варгин, Н. И. Красоткина*, Стекло и керамика, 1957, № 7, 9.

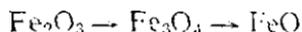
Ю. Я. Эйдук, Э. Я. Витиньш и О. С. Максимови

ЯЧЕЙСТАЯ КЕРАМИКА ИЗ ГЛИН ЛАТВИЙСКОЙ ССР

Ячейстая керамика представляет собой новый строительный и теплоизоляционный материал, получаемый в виде блоков путем вспучивания легкоплавких глин в процессе обжига. Этот материал обладает небольшим объемным весом (500—600 кг/м³) и малым коэффициентом теплопроводности.

Изучение вспучивания легкоплавких глин впервые было начато в 1925 году Е. В. Костырко (1). Наиболее полно теория вспучивания была освещена в работах С. П. Опацкого (2, 3). Согласно этой теории решающим фактором, определяющим процесс вспучивания, является взаимодействие при температурах 1050—1250° восстановителей и окислов железа.

Ряд авторов (4) считают, что из большого количества окислов, содержащихся в глинах, практическое значение имеют лишь окислы железа, которые восстанавливаются по схеме:



Закись железа снижает температуру размягчения глины, кроме того низшие окислы железа сообщают глине «вспучиваемость», что дает возможность образованию газовых пузырьков в расплаве с нервущейся оболочкой. При процессе восстановления образуются значительные объемы газов CO и CO₂, которые и производят вспучивание (2, 3). Лучшее всего (по данным Н. А. Герзидса) вспучиваются глинистые породы, содержащие: 2—6% щелочей, 3—6% щелочноземельных окислов, 3—12% окислов железа, 16—20% окиси алюминия и тонкодисперсную примесь органических веществ (4).

Технология производства блоков из ячейстой керамики была разработана в трудах Н. А. Герзидса (4).

Предварительные подсчеты (5) показывают, что замена полнотелой кирпичной стены блоками из ячейстой керамики может дать экономии, равную 70 руб./м². При расходе ячейстой керамики на 1 м² стены в 0,29 м³ экономия на 1 м³ достигает 240 рублей. Экономичность нового материала доказана строительством в Москве опытного пятиэтажного дома, наружные

стены которого с внутренней стороны заполнены блоками ячеистой керамики — «пенокералитом» (6).

Латвийская ССР обладает значительными запасами глин, пригодных для получения керамзита (7, 8), но данных о пригодности этих глин для производства ячеистой керамики пока нет. В связи с этим настоящая работа имела цель установить возможность изготовления ячеистой керамики из глин Латвийской ССР и определить некоторые свойства полученных изделий.

1. Сырье

Для исследования были выбраны глины Латвийской ССР, химический состав которых в основном соответствовал химическому составу глинистых пород, способных к вспучиванию (4).

Исследовались глины месторождений «Лажа» Айзпутского района, «Мурлея» и «Глуда» Цесисского района, «Балтица II» Краславского района и глины Крустпилсского месторождения.

Таблица 1
Химический состав глин в %

№№ пп.	Наименование месторождения	Обозначение	П. п.п.	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Органический остаток	Na ₂ O + K ₂ O	CaO + MgO	CO ₂	
1	„Лажа“ Айзпутского района	P-471		6,18	60,83	7,05	0,82	17,05	0,9	2,38	0,04	0,81	4,75	3,28	0,0
2	„Балтица II“ Краславского района	P-759		4,99	61,46	8,86	0,83	15,35	1,06	2,40	0,03	0,51	5,02	3,46	0,0
3	„Мурлея“ Цесисского района	P-922		3,50	67,52	7,08	0,70	12,06	0,39	2,15	0,00	0,35	6,60	2,54	0,0
4	„Глуда“ Цесисского района	P-924		6,48	53,42	6,35	0,73	22,84	1,30	2,72	0,00	0,46	6,16	4,02	0,1
5	„Крустпилс“ Крустпилсского района	P-921		5,78	58,24	9,52	0,90	15,18	1,75	2,34	0,02	0,66	6,27	4,09	1,7
6	„ „	P-911a		7,16	54,96	9,95	0,93	16,0	4,55	2,66	0,08	0,36	2,91	7,21	1,9
7	„ „	P-35		5,40	60,78	7,58	0,90	16,12	1,02	2,81	0,19	0,38	5,20	0,0	3,83
8	„ „	P-78		10,33	53,96	6,33	0,92	14,27	8,13	3,00	0,23	0,25	2,83	11,13	6,3

Химический и гранулометрический состав некоторых исследованных глин указан в таблицах 1 и 2.

Определены температуры спекания и вспучивания, а также огнеупорность указанных глин — таблица 3.

Таблица 2

Гранулометрический состав глин

№№ пп.	Обозначение	Основные фракции в процентах		
		> 0,05 мм	0,05—0,005 мм	< 0,005 мм
1	P-471	10,10	37,40	52,50
2	P-759	10,00	29,10	60,90
3	P-922	23,00	38,80	38,20
4	P-924	2,80	12,80	84,40
5	P-921	8,80	26,40	64,80
6	P-991a	7,75	28,60	63,65
7	P-35	6,95	29,60	63,45

Таблица 3

№№ пп.	Обозначение	Температура спекания	Температура вспучивания	Огнеупорность, °С
1	P-471	998	1080	> 1200
2	P-759	1010	1070	> 1200
3	P-922	1127	1160	> 1200
4	P-924	960	1010	> 1200
5	P-921	1026	1085	1200
6	P-991a	1045	1100	1180

2. Методика исследования

Гранулометрический состав глин определялся комбинированным сито-ареометрическим методом (метод Казагранде).

Химический состав определен обычным аналитическим методом. Глина для вспучивания приготовлялась или в виде размолотого и хорошо просушенного порошка, или в виде цилиндров, кирпичиков и плит различных размеров, имеющих различную влажность. Судя по литературным данным (5, 6), первый способ приготовления глины более распространен.

Вспучивание производилось в электрической муфельной печи в восстановительной или окислительной (значительно реже) среде. Объем печи 30×60×40 см. Подготовленное сырье

помещалось в жестяные или шамотные формы с подсыпкой песка.

Для определения водопоглощения изготавливались кубики размером $50 \times 50 \times 50$ мм и их водопоглощение определялось двумя способами:

1) методом погружения в воду на 24 часа,

2) методом кипячения образцов в воде в течение 3-х часов. После кипячения образцы были оставлены в воде на 24 часа после чего они извлекались из воды и взвешивались.

Определение FeO производилось титрованием раствором перманганата калия, после разложения навески плавиковой и серной кислотами в токе углекислого газа (9).

Структура образцов определялась микроскопом. Все образцы ячеистой керамики по структуре были разделены на 3 группы: 1) монодисперсная структура, 2) полидисперсная структура и 3) моно-полидисперсная структура.

В зависимости от средней величины ячеек монодисперсная структура подразделялась на:

а) монодисперсную структуру с микроячейками $\varnothing 0,1$ мм;

б) монодисперсную структуру с очень мелкими ячейками $\varnothing 0,1-0,5$ мм (рис. 1);

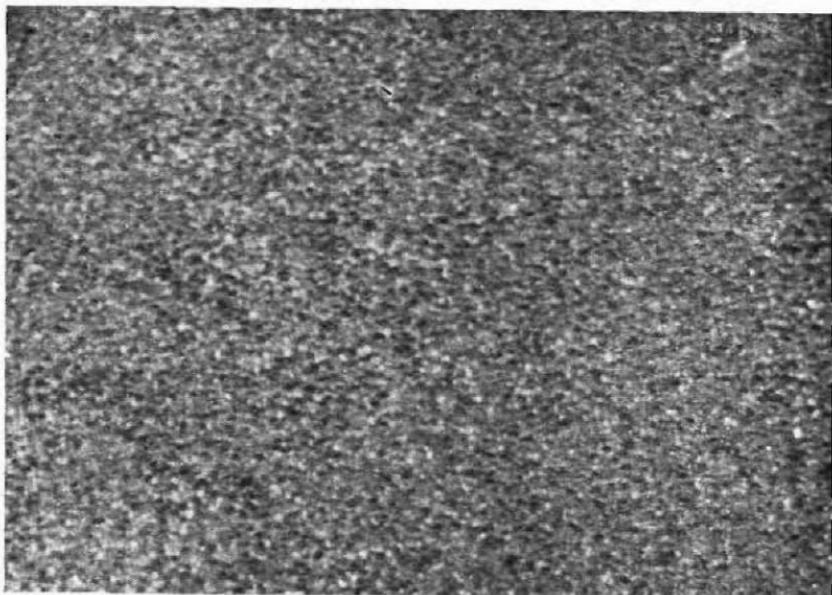


Рис. 1. Монодисперсная структура с очень мелкими ячейками.

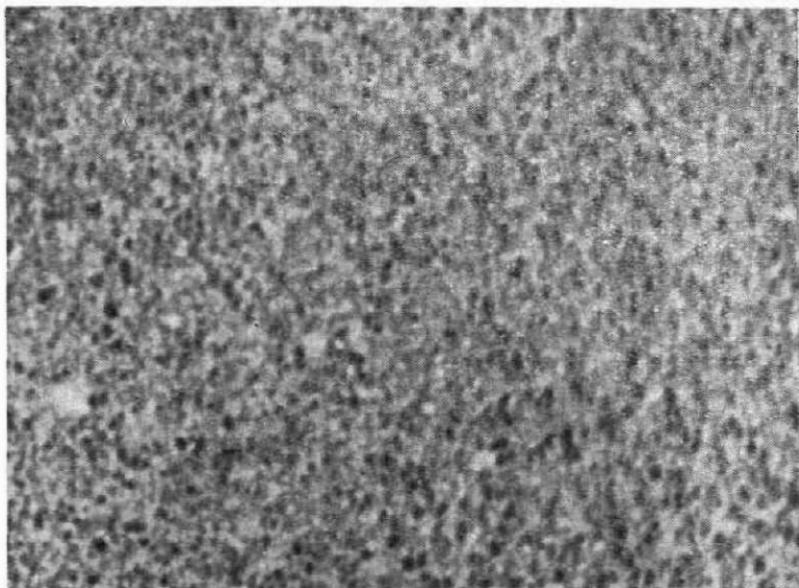


Рис. 2. Монодисперсная структура с мелкими ячейками.

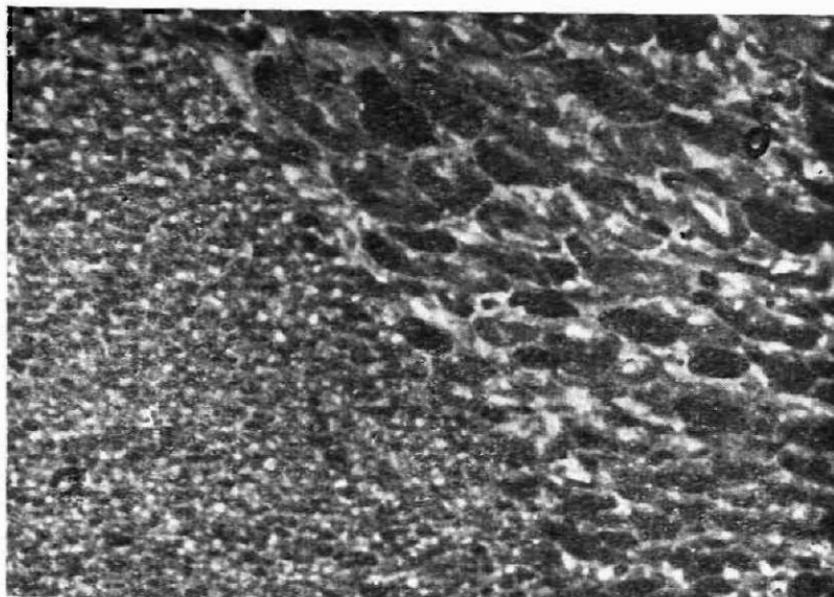


Рис. 3. Монодисперсная структура: *а)* — со средним размером ячеек,
б) — с очень большим размером ячеек.

- в) монодисперсную структуру с мелкими ячейками \varnothing 0,5—1,0 мм (рис. 2);
- г) монодисперсную структуру со средним размером ячеек \varnothing 1,0—2,0 мм (рис. 3);
- д) монодисперсную структуру с большим размером ячеек \varnothing 2,0—5,0 мм;
- е) монодисперсную структуру с очень большим размером ячеек \varnothing 5,0 мм (рис. 3).

Ячеистая керамика с полидисперсной структурой характеризуется неравномерной величиной ячеек: очень мелкие до средних размеров ячейки встречаются совместно с беспорядочно расположенными ячейками больших и очень больших размеров (рис. 4).

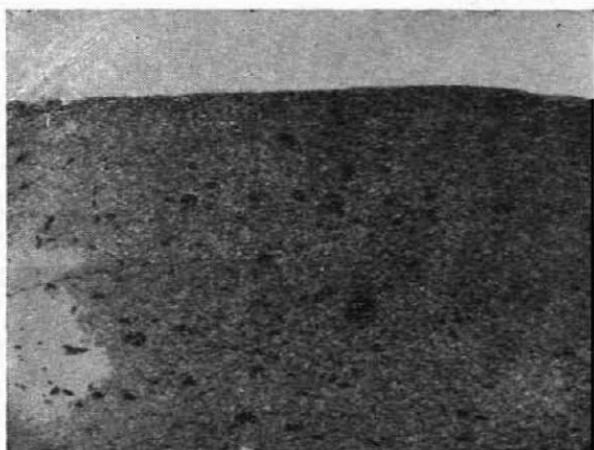


Рис. 4. Блок ячеистой керамики с полидисперсной структурой.

Моно-полидисперсная структура является переходной между двумя вышеприведенными структурами — рис. 5.

В зависимости от соотношения размеров малых и больших ячеек были выделены еще следующие структуры:

а) равномерно-полидисперсная структура, если диаметр больших ячеек превышает средний диаметр мелких ячеек приблизительно в 5 раз;

б) неравномерно-дисперсная структура, если вышеуказанное соотношение не меньше 5—10;

в) очень неравномерно-полидисперсная структура, когда размеры больших ячеек превышают размеры мелких более чем в 10 раз.

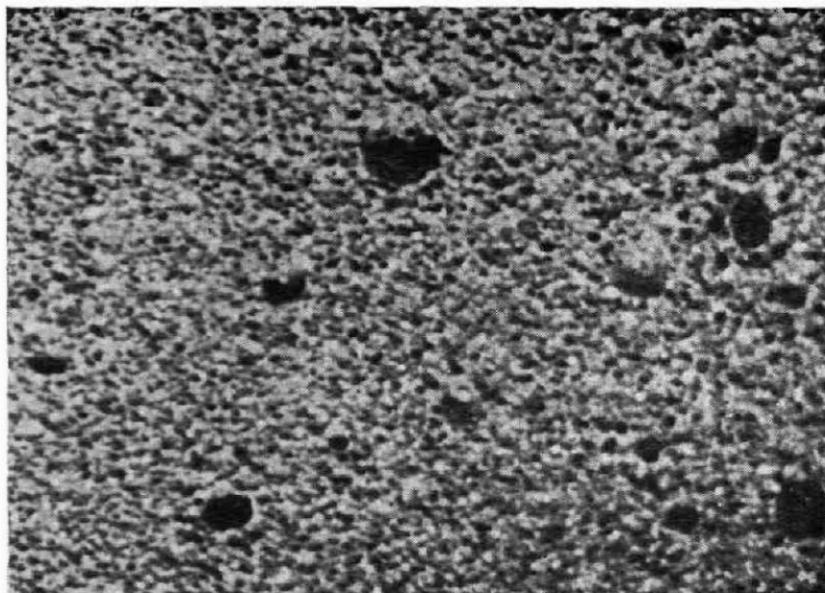


Рис. 5. Моно-полидисперсная структура.

3. Изготовление образцов ячеистой керамики и определение их свойств

Для получения высококачественных образцов ячеистой керамики выяснилось влияние следующих факторов: 1) подготовки сырья, 2) химического состава, 3) среды и режима обжига.

Из богатого экспериментального материала (всего было изготовлено около 100 образцов) часть полученных данных представлены в таблицах, а по другой части данных отмечены важнейшие выводы.

а) Подготовка сырья

Учитывая данные литературы (4) и после предварительных опытов был выбран определенный режим обжига, при котором температура довольно быстро поднималась до температуры вспучивания, затем после небольшой выдержки, медленно снижалась.

В первую очередь выяснялось, при какой влажности лучше всего вспучивать избранные глины, чтобы получить блоки размером $20 \times 30 \times 50$ мм, с равномерной структурой по всему объему блока.

Проведенные опыты показали, что для получения ячеистой керамики в виде блоков с равномерной структурой можно ориентироваться на два вида подготовки глины:

а) гомогенизация глины и укладка ее в обжиговую печь в виде ленты или плиты во влажном состоянии при нормальной консистенции или немного выше ее;

б) предварительная сушка глины и засыпка порошкообразной глины (после размола) в формы для обжига.

Для получения блоков толщиной 200 мм, необходимо помещать глину в печь во влажном состоянии слоем 40—50 мм, а в порошкообразном виде — 80—100 мм.

Оказалось, что химическая и структурная неоднородности глины значительно снижает качество ячеистой керамики, поэтому глины необходимо предварительно тем или иным способом гомогенизировать.

б) Влияние химического состава

Проведенные испытания десятков образцов глины показывают, что очень хорошие образцы можно получить из глин месторождений «Лажан» (проба Р-471) и глин Крустнильского месторождения (пробы К-35 и К-76) при температуре 1120—1160°. Из глин месторождения «Глуда» были получены образцы высококачественной ячеистой керамики только при температуре 1250°, хотя они имеют более низкую температуру спекания и всучивания, чем глины месторождения «Лажан».

Такое противоречие можно объяснить тем, что при температуре 1120—1160°C не происходит одновременное размягчение всей массы образца Р-924. Одновременность размягчения достигается однородностью состава глины.

СаО и MgO встречаются в глинах, в основном, в виде карбонатов, поэтому, по содержанию CO₂ можно судить о количестве в глинах СаО + MgO.

Наблюдения показывают, что содержание CO₂ в глинах пригодных для изготовления ячеистой керамики, должно быть не более 2—2,5%.

На рисунке 6 показаны структуры образцов ячеистой керамики, полученных из 4-х глин с различным содержанием CO₂.

Из рисунка видно, что хорошая структура получается из глин с минимальным содержанием карбонатов.

Чтобы установить, в каком количестве можно испускать в глинах присутствие карбонатов, к безкарбонатным глинам месторождения «Лажан», проба Р-471, добавлялось 5, 10 и 15% (по весу) размолотого доломита. Свойства образцов, изготовленных из глины с добавками доломита, приведены в таблице 4, а на рисунках 7 и 8 показана структура этих образцов. Струк-

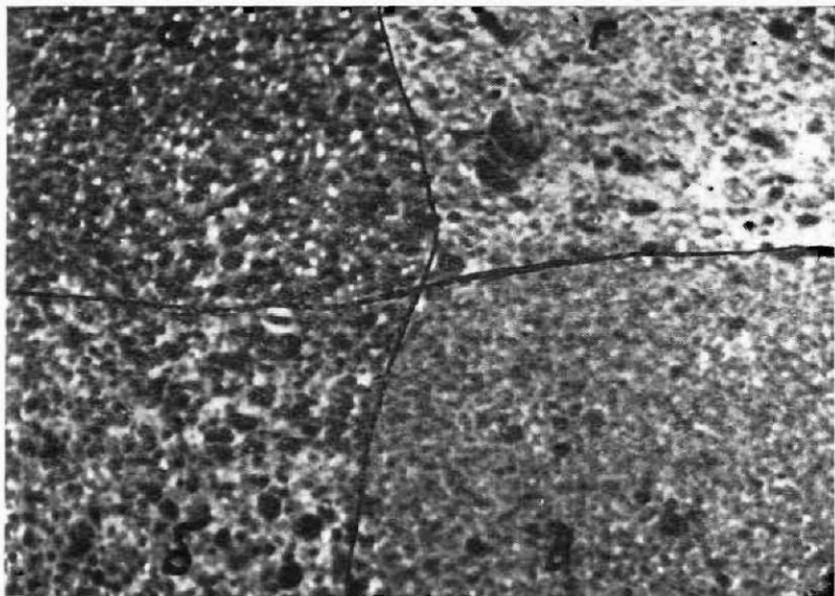


Рис. 6. Ячеистая керамика из глин с различным содержанием CO_2 :
a — глина месторождения «Лаж» (P-471), содержит 0,0% CO_2 ;
б — глина Крустпилесского месторождения (P-75а), содержит 0,6% CO_2 ;
в — глина Крустпилесского месторождения (P-991а), содержит 1,9% CO_2 ;
г — глина Крустпилесского месторождения (P-921), содержит 1,7% CO_2 .

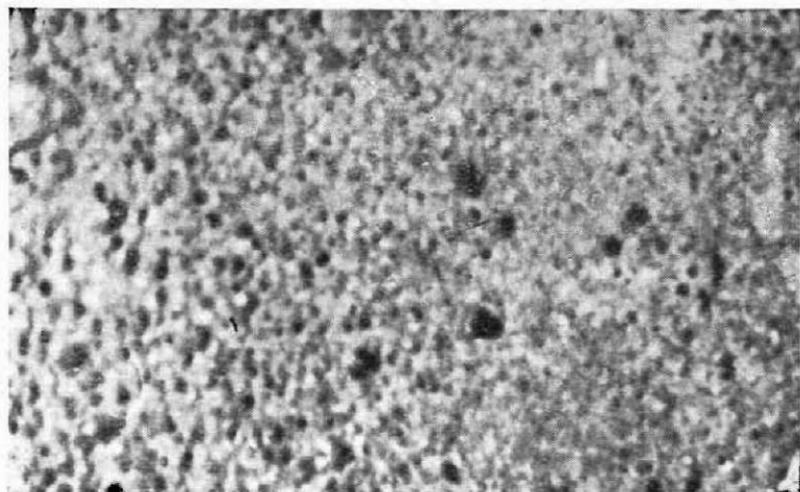


Рис. 7. Ячеистая керамика из массы: 95% глины + 5% доломита.

ческого состава, другой глины, богатой Al_2O_3 , а также торфа — для увеличения содержания в глине органических веществ.

Основные свойства вышеуказанных образцов приведены в таблице 6, а структура образцов, полученных после обжига, показана на рис. 9.

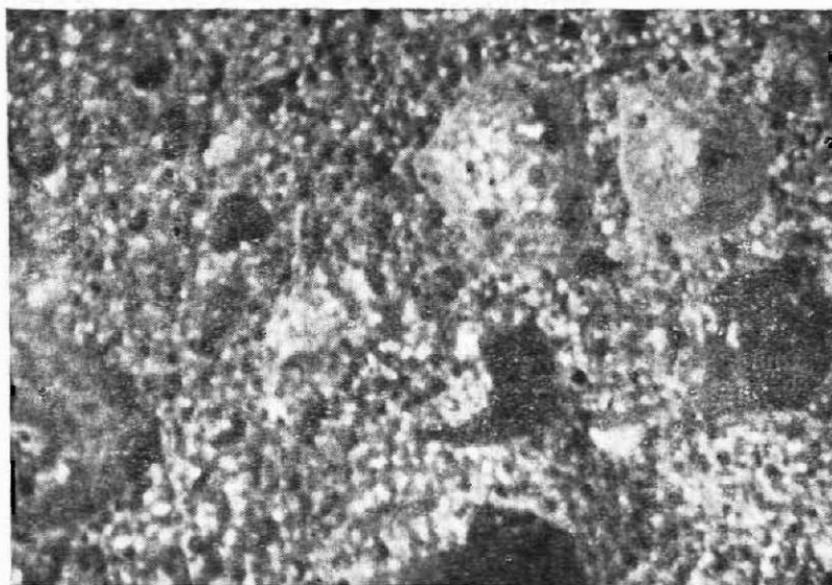


Рис. 10. Структура глины, обожженной в окислительной среде. Слой под верхней «корой».

После осмотра образцов было установлено, что примененные добавки практически не улучшили структуру.

Таблица 6

Обозначение массы	Объемный вес $г/см^3$	Водопоглощение в %		Сопротивление сжатию $кг/см^2$
		при погружении в воду	при кипячении	
а	0,50	11,8	69,8	35,5
б	0,37	10,6	96,5	23,3
в	0,29	18,6	86,6	22,2
г	0,31	13,0	97,1	18,7

Как видно из таблицы 6, данные по водопоглощению, полученные при погружении в воду и при кипячении образцов, значительно различаются. Это свидетельствует о том, что образцы полидисперсной структурой имеют много открытых ячеек.

Зависимость качества ячеистой керамики от содержания в глине песка была изучена на безкарбонатной глине месторождения «Лажя» и на глине Крустпилеского месторождения (Р-921).

Составы масс и некоторые свойства образцов после обжига приведены в таблице 7.

Таблица 7

Масса	Структура	Толщина стенок в мм	Объемный вес г/см ³	Сопротивление сжатию кг/см ²
Р-471 — без добавок	Монодисперсная	0,01—0,05	0,44	82,4
Р-471 — 80% глины — 20% песка	Монодисперсная ..	0,01—0,05	0,51	52,7
		0,05—0,10	0,76	66,4
60% .. — 40% ..	Частично полидисперсная	0,19—0,20 —	1,14	118,5
			0,37	19,3
Р-921 — без добавок	Равномерно полидисперсная	—	0,53	25,1
			0,72	30,8
Р-921 — 80% глины — 20% песка	Неравномерно полидисперсная	—	0,84	40,1
			1,10	78,7
70% .. — 30% ..	Очень неравномерно полидисперсная	—		
60% .. — 40% ..				
40% .. — 60% ..	Плохо вспучивание	—		

Из данных таблицы 7 следует, что для легкой ячеистой керамики необходимо сырье с содержанием песка не более 30%.

В результате всех опытов можно сделать вывод, что лучшие образцы ячеистой керамики получаются из глины «Лажя» (Р-471), глины месторождения «Балтица II» Краславского района и из некоторых глин Крустпилеского месторождения.

Химический состав указанных глин колеблется в следующих пределах (в процентах):

SiO ₂	57,8—66,3
Fe ₂ O ₃	5,9— 8,9
TiO ₂	0,7— 1,0
Al ₂ O ₃	14,9—17,3
CaO	0,9— 2,0
MgO	2,1— 3,0
SO ₃	0— 0,2
R ₂ O	3,4— 5,0
CO ₂	0— 0,6
П. п. п.	5,0— 6,6
Органические вещества	— 0,3 -0,8.

Гранулометрический состав: песок - - 6,4—22,4%, пыль — 19,6—37,4%, глинистые частицы - - 42,8 -72,3%.

в) Влияние среды обжига

Ряд опытов показал, что высококачественные блоки ячеистой керамики можно получить при обжиге только в восстановительной среде, поэтому для создания восстановительной среды обжиг проводился в закрытой муфельной печи с наружным обогревом. В некоторых случаях к глинам добавлялся измельченный кокс.

Из глин Крустпилского месторождения были приготовлены 4 массы:

- а — глина без добавок;
- б — 99% глины + 1% порошка кокса;
- в — 97% глины + 3% „ „
- г — 95% глины + 5% „ „

Образцы обжигались как в окислительной, так и в восстановительной среде.

При обжиге в окислительной среде получался материал, который плохо вспучивался — рисунок 10.

Введение кокса в глину при обжиге в окислительной среде также не дало положительного результата.

Добавка кокса глине при обжиге в восстановительной среде также очень сильно уменьшала способность глины к вспучиванию. Отрицательное влияние добавки кокса можно объяснить тем, что восстановительные процессы в этом случае проходят при более низкой температуре, когда образовавшейся жидкой фазы недостаточно. Для выяснения влияния восстановления окислов железа на качество вспучивания было определено содержание FeO в хорошо и плохо вспученных образцах глины (Р-471), обожженных при разных условиях — таблица 8.

Таблица 8

№№ образца	Объемный вес г/см ³	Содержание в процентах	
		FeO	Fe ₂ O ₃
1	0,29	5,64	0,70
2	0,33	5,47	0,66
3	0,33	5,12	0,90
4	0,54	4,70	1,00
5	не вспучился	4,54	1,90

Из таблицы видно, что в хорошо вспученных образцах полнее прошли реакции восстановления окиси железа до закиси железа.

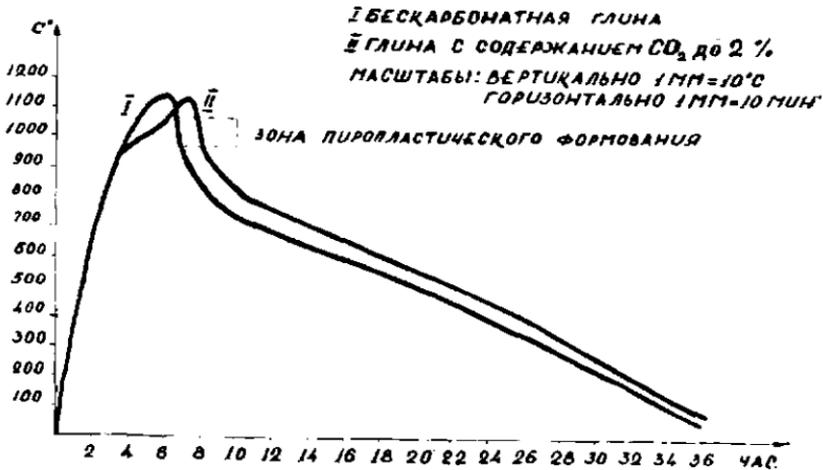


Рис. 11. Режим обжига ячеистой керамики.

г) Влияние режима обжига глины на свойства ячеистой керамики

Образцы из глины (Р-921) Крушинского месторождения с содержанием CO_2 до 2,0% обжигались при трех различных режимах.

Размельченная в порошок глина помещалась в шамотный ящик с коем топливной 9—8 см и обжигалась в восстановительной среде. При первом режиме после достижения 900° температура в течение 150 минут очень медленно повышалась до 1030° С, затем в течение 60 минут поднималась до 1100° С, при

которой изделие выдерживалось 20 минут. Следующие режимы отличались от I режима лишь тем, что при II режиме температура от 900° до 1030° повышалась в течение 90 минут, а при III режиме — в течение 45 минут.

Свойства полученных образцов показаны в таблице 9.

Таблица 9

№ п/п	Режим обжига	Структура образца после обжига	Объемный вес в г/см ³	Сопротивление сжатию в т/см ²
1	I	Монодисперсная, ячейки \varnothing 0,4—0,8 мм	0,74	138
2	II	Монодисперсная, ячейки \varnothing 0,6—1,2 мм	0,55	80
3	III	Полидисперсная	0,36	21

Видно, что при соответствующем режиме обжига возможно получить ячеистую керамику с монодисперсной структурой даже из глин с небольшим содержанием карбонатов. Необходимо только в ходе обжига соблюдать период подготовки, т. е. перед самым вдуванием очень медленно поднимать температуру, чтобы дать возможность выделиться CO₂ из карбонатов глины.

Максимальная температура обжига зависит, главным образом, от химического состава глины. Например, глины (P-924) месторождения «Глууда», обожженные при температуре ниже 1200°, вдуваются недостаточно.

Бескарбонатные глины (P-471), (P-35), (P-982), (P-759), при температуре обжига 1120—1160° дают хорошую ячеистую керамику.

Максимальная температура при прочих равных условиях обжига влияет на толщину стенок и на размеры ячеек. В таблицах 10 и 11 показана зависимость толщины стенок и размера ячеек от максимальной температуры обжига для бескарбонатных глин и для глин с содержанием CO₂ - 1,7%.

Из таблиц видно, что при повышении температуры обжига в случае бескарбонатных глин толщина стенок ячеек уменьшается, а в случае же глин, содержащих карбонаты, толщина стенок ячеек до определенной температуры уменьшается, а потом снова увеличивается. Видимо, при определенной температуре (около 1120°) происходит слияние отдельных ячеек в более крупные с толстыми стенами. Сопротивление сжатию при этом сильно уменьшается.

Учитывая опыт многочисленных обжигов, были выбраны режимы (рисунок 11), при которых получены образцы ячеистой керамики с лучшими свойствами.

Таблица 10

Свойства образцов, полученных из бескарбонатных глин

Максимальная температура обжига °С	Объемный вес г/см ³	Сопротивл. сжатия кг/см ²	Средний диаметр ячеек в мм	Толщина стенок в мм
1160	0,32	43	2,0 -1,0	< 0,01
1140	0,43	61	1,0 -0,5	0,01—0,05
1120	0,50	86	0,5—0,2	0,05—0,10
1100	0,67	127	0,2—0,1	0,10—0,15
1080	0,88	158	< 0,1	> 0,15

Таблица 11

Свойства образцов, полученных из глин с содержанием CO₂—1,7⁰

Максимальная температура обжига °С	Объемный вес г/см ³	Сопротивл. сжатия кг/см ²	Средний диаметр ячеек в мм	Толщина стенок ячеек в мм
1140	0,25	5	10,0—5,0	0,20—0,10
1120	0,30	12	5,0—1,0	0,10—0,05
1100	0,44	47	1,0—0,5	0,05—0,02
1080	0,53	94	0,5—0,1	0,02—0,05
1060	0,79	163	0,1	0,05—0,10

д) Формирование изделий в пиропластическом состоянии

Очень важным вопросом является задача изделиям ячеистой керамики правильной формы.

Распиловкой на дисковой пиле можно получить блоки точных размеров, но при этом образуется много отходов, причем часть из них превращается в пыль и теряется.

Существует еще одна возможность придать изделиям правильную форму, а именно, формовка массы в пиропластическом состоянии.

Как известно, глина в процессе обжига проявляет известную пластичность. Было установлено, что масса в процессе остывания имеет более длительный интервал температур (1120°—

900°), в которых она находится в пластическом состоянии, чем в период нагревания (1050°—1120°).

Исходя из этого, пиропластический прием формовки блоков ячеистой керамики можно применять после окончания вспучивания и незначительного остывания массы, приобретшей соответственную консистенцию.

Время, в течение которого температура печи снижается с 1120° до 900°, вполне достаточно для проведения пиропластической формовки массы.

Для пиропластического формования поверхность массы выравнивалась медленной прокаткой металлического цилиндра.

е) Некоторые физико-механические свойства ячеистой керамики

В таблице 12 показана зависимость сопротивления сжатию и изгибу, а также водопоглощения от объемного веса для образцов монодисперсной структуры.

Таблица 12

Объемный вес г/см ³	Сопротивление изгибу в кг/см ² при расстоянии опор		Сопротивление сжатию в кг/см ²	Водопоглощение при погружении в воду в %
	150 мм	60 мм		
0,26	6,4	9,3	14,3	10,8
0,32	12,2	15,8	37,7	7,6
0,36	15,1	16,3	42,7	6,2
0,38	16,4	20,2	53,0	5,9
0,47	21,1	30,7	81,7	5,1
0,53	30,0	44,9	103,5	4,3
0,67	42,3	57,7	132,0	3,8

Из данных таблицы 12 видно, что ячеистая керамика с объемным весом ниже 0,30 пригодна только для теплоизоляционных целей, с объемным весом выше 0,40 — для использования в качестве строительного материала в конструкциях с небольшой нагрузкой.

Ячеистая керамика с объемным весом выше 0,50 может заменить обыкновенный строительный кирпич марки «100».

В настоящей работе удалось получить материал с объемным весом от 260 до 670 кг/м³ и сопротивлением сжатию от 14,3 до 132 кг/см².

Полученные образцы имеют незначительное водопоглощение и хорошую морозостойкость.

ВЫВОДЫ

1. Бескарбонатные и малокарбонатные (CO_2 до 2%) глины Латвийской ССР (месторождения «Лажя», «Балтица II» и Крустпиле) пригодны для получения блоков ячеистой керамики при температуре вспучивания $1060^\circ\text{—}1180^\circ\text{C}$.

2. Обжиг изделий ячеистой керамики необходимо проводить в восстановительной среде. Добавка кокса к глине ухудшает вспучивание.

3. Из бескарбонатной глины можно получить крупные блоки ячеистой керамики толщиной в 20 см с монодисперсной структурой. Увеличение содержания карбонатов в глинах затрудняет получение толстых блоков с равномерным распределением ячеек.

4. Установлены режимы обжига бескарбонатных и малокарбонатных глин, а также возможность пиропластического формования.

5. Добавка песка к глинам ухудшает качество ячеистой керамики.

6. Образцы с монодисперсной структурой имеют сопротивление сжатию от 14,3 до 132 кг/см², сопротивление изгибу — от 6,1 до 42,3 кг/см².

Полидисперсная структура ухудшает свойства ячеистой керамики.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Виганов. *Керамзитбетон*, Л., 1954.
2. С. П. Овацикий. *Керамзитовый гравий*, М., 1953.
3. Искусственные пористые заполнители для легких бетонов, Сб. статей, изд. Акад. Архит. СССР, М., 1954.
4. Эффективная строительная керамика, под ред. Н. А. Гершвице, М., 1953.
5. Н. А. Гершвице, Внедрение ячеистой керамики как средства эффективного использования глины в производстве стеновых материалов, М., 1957.
6. Строительная газета № 149, 15 декабря 1957 г. М. Маринина, Материал будущего.
7. Ю. Я. Эйдиук, Я. А. Озолинь, Учен. записки ЛГУ, хим. фак., II, 199-203 (1952).
8. Э. Ж. Фрейденфельд, Учен. записки ЛГУ, IX, хим. фак., III, 189-195 (1956).
9. Анализ минерального сырья, под ред. Ю. П. Кятович, Ю. В. Морачевской, Госхимиздат, Л., 1956.

Ю. Я. Эйдук, Э. Ж. Фрейденфельд и В. А. Коруле

КЕРАМЗИТ И АГЛОКЕРАМЗИТ ИЗ ГЛИН ЛАТВИЙСКОЙ ССР

Вспученные изделия из глины находят двойное применение, во-первых, для изготовления ячеистой керамики, о чем говорилось в предыдущей статье (1) и, во-вторых, для получения материала, служащего в качестве легкого заполнителя для бетонов, каковыми являются керамзит и аглокерамзит.

Физико-химическая сущность процессов в обоих случаях одинакова, различаются лишь виды установок, на которых изготавливается данный материал.

Обжиг ячеистой керамики требует применения туннельных печей с резким подъемом температуры до вспучивания глины, но с последующим плавным охлаждением (2).

Для обжига керамзита используются главным образом вращающиеся печи и материал получается в виде гранул.

Лучшие образцы керамзита должны давать гранулы с плотной непроницаемой поверхностью и пористой структурой.

Аглокерамзит получают на спекательной решетке. Если при изготовлении штучных изделий чрезвычайно важен режим отжига изделий, то для керамзита отжиг не проводится, поэтому по своим физико-механическим свойствам керамзит и особенно аглокерамзит уступают штучной ячеистой керамике.

В данной работе* исследовалась главным образом глина месторождения «Лажя» Айзпутского района с различными добавками на предмет изготовления керамзита, а также приведены результаты полупромышленных опытов по получению аглокерамзита на экспериментальной спекательной решетке ЦНИЛСМ.

Обзор литературы по физико-химическим процессам при вспучивании глины приведен в предыдущей статье (1).

Рассмотрим литературные данные, касающиеся технологии изготовления керамзита и аглокерамзита.

*) В экспериментальной части работы принимала участие студ. дипл. Л. Штейнберга.

В Союзе первые опыты по получению керамзитового гравия во вращающихся печах были проведены И. П. Сафроновым (3) в 1932 году и С. П. Логиновым в 1938 г. (4). В США в соответствии с результатами исследований Национального бюро стандартов полученный сланец выработывался для строительства железобетонных судов во время первой мировой войны.

Товарное производство было начато фактически в 20-х годах (5, 7).

В зависимости от свойств исходного сырья С. П. Опацкий (6) рекомендует три основных варианта технологической схемы производства керамзита во вращающихся печах:

- 1) пластический способ;
- 2) сухой способ с грануляцией;
- 3) обжиг крошки глиняного сырья.

На Бескудниковском кирпичном заводе (под Москвой) работает цех керамзитового гравия с вращающейся печью длиной 15 м и диаметром 1,35 м, оборудованной горелкой для газообразного топлива. Продолжительность обжига на керамзит колеблется в пределах 25—40 минут.

Помимо получения керамзита во вращающихся печах в США и ряде других стран широко применяется метод производства легких заполнителей для бетона путем спекания и вспучивания глины на агломерационной установке (7).

Необходимо отметить, что аглокерамзит почти в два раза дешевле керамзита.

Однако керамзит механически более прочен чем аглокерамзит.

Производительность агломерационной установки колеблется в пределах 0,43—1,61 м³/час на 1 м² рабочей площади решетки.

Керамзит, применяемый в качестве заполнителя для легких бетонов, в зависимости от объемного веса может быть подразделен на три основные группы (8):

1. Щебень с объемным весом 0,14—0,20 т/м³ служащий для термоизоляции.

2. Щебень с объемным весом 0,27 - 0,32 т/м³ для бетонов с объемным весом 0,8—0,9 т/м³ и сопротивлением сжатию 50—60 кг/см².

3. Щебень с объемным весом 0,43—0,48 т/м³ для бетонов с объемным весом 1—1,2 т/м³ и сопротивлением сжатию 100—120 кг/см².

Наибольший экономический эффект достигается при использовании керамзитобетона в стеновых панелях. Стены из таких панелей в 2,1 раза тоньше, в 4,5 раза легче и в 2 раза дешевле, чем стены из кирпича (6).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

а) Исходные материалы

В первой части данной работы были приведены опыты по выяснению влияния различных добавок и режима обжига на свойства керамзита из глины месторождения «Лаж» района Айзпутес.

Во второй части работы приведены результаты полупроизводственных опытов по получению аглокерамзита из глины ряда месторождений Латвийской ССР.*

Для выяснения влияния различных добавок на процесс вспучивания глины «Лаж» были использованы: кварцевый песок тонкомолотый (20 и 40 вес %), известняк и доломит (5—10%), пиритные огарки рижского суперфосфатного завода (1—5%), торф (1—5%), глина: опилки 1 : 1 (по объему) + 5% пиритных огарков, антрацит (0,5%), болотная руда (3%).

б) Подготовка полуфабриката

Глина, предварительно измельченная до величины кусков 3—5 мм, высушивалась при 110°С, затем размалывалась на бегунах до прохождения примерно 80% сквозь сито № 021 (900 отв./см²).

В сухом виде глина смешивалась с измельченными добавками.

Полученная масса замачивалась водой и выдерживалась в течение 3 дней, после чего на гипсовой пластинке формовались образцы (10×10×30 мм). Из каждой массы было изготовлено для предварительных опытов по 15 образцов.

в) Обжиг масс и испытание керамзита

Вспучивание масс проводится по методике, разработанной в институте Архитектуры и строительства АН СССР (6).

Высушенные образцы предварительно обжигались при температуре 700°С, а затем одна часть образцов вспучивалась в газовой печи (в восстановительной или окислительной среде), а другая в силикатной печи (слабо восстановительная среда).

Максимальная температура обжига в пределах 1050—1200°.

Материал сразу же помещался в зону максимальных температур. После вспучивания (в течение 10—15 минут) образцы извлекались из печи и быстро охлаждались.

Определялось: объемный вес, водопоглощение и пористость

*) Характеристика химического состава и физико-механических свойств этих глин приведены в предыдущей работе (1).

сбожженных образцов. Объемный вес определялся методом гидростатического взвешивания, а водопоглощение кипячением образца в течение 4 часов с последующим взвешиванием.

Пористость образцов рассчитывалась по формуле:

$$П = \frac{Д - R}{Д} \cdot 100\%$$

где: П — истинная пористость;
 Д — удельный вес керамзита (2,6 г/см³);
 R — объемный вес керамзита в г/см³.

В результате предварительных опытов было установлено, что составами, представляющими практический интерес, т. е. дающими при вспучивании материал с объемным весом меньше единицы, являются массы с добавками пиритных огарков или торфа.

Оптимальная добавка пиритных огарков — 3%, а торфа — 2 процента.

Добавки песка, известняка, доломита, антрацита при данных условиях опыта положительного влияния на процесс вспучивания не оказали.

г) Изготовление образцов ячеистой керамики

Образцы размером 5×5×5 см формовались пластическим способом из трех масс:

1. глина месторождения Лажа без добавок;
2. масса из 98% глины и 2% торфа;
3. масса из 97% глины и 3% пиритных огарков.

Физико-механические свойства образцов ячеистой керамики

№ пп.	Состав масс в вес %	Максимальная температура вспучивания							
		1050					1100		
		время об- жарки в мин.	объемный вес в г/см ³	водопогло- щение в %	пористость в %	сопротивл. сжатия кг/см ²	время об- жарки в мин.	объемный вес в г/см ³	водопогл. в %
1	Глина без добавок	15	1,0	15	65	40	15	0,40	109
2	97% глины + 3% пи- ритных огарков	28	0,97	12,2	63	36	25	0,58	48
3	98% глины + 2% торфа	25	0,95	48	63,3	31	20	0,49	131

Обжиг влажных образцов проводился в силитовой печи при температурах 1050, 1100, 1150 и 1200° С, с выдержкой при максимальной температуре 15—20 минут.

Вспученные образцы вынимались из силитовой печи и сразу же помещались для отжига в муфельную печь при температуре 700° С, где выдерживались 2,5—3 часа, после чего охлаждались с печью.

Данные по физико-механическим свойствам полученных образцов приведены в таблице 1.

Для образца Айзпутской глины без добавок вспученного при температуре 1200° С определялось содержание FeO. В результате анализа установлено, что содержание FeO = 5,64%, Fe₂O₃ = 0,70%. Микроскопические исследования вспученных образцов показали, что образцы с добавкой 2% торфа имеют крупнопористую структуру (размер пор 4,8×4,0 мм, 3,8×3,2 мм, 3,2×2,0 мм, 1,8×1,8 мм), причем толщина стенок пор незначительная 0,02—0,1 мм.

Образцы с добавкой 3% пиритных огарков имеют более равномерную структуру, поры среднего размера (1,2×1,04 мм и 0,12×0,08 мм), причем толщина стенок пор колеблется в пределах 0,08—0,3 мм.

д) Изготовление аглокерамзита

Эта часть работы выполнена на экспериментальной агломерационной установке ЦНИЛ УПСМ Совнархоза Латвийской ССР.

Оценивая глины предприятий промышленности строительных материалов Латвийской ССР с точки зрения требований

Таблица 1

из глины месторождения „Лажа“ Айзпутского района

в °С	Максимальная температура вспучивания в °С											
	1150						1200					
пористость в %	сопротивл. сжатия кг/см ²	прочн. обжиг в мин.	объемный вес в г/см ³	водопоглощение в %	пористость в %	сопротивл. сжатия кг/см ²	прочн. обжиг в мин.	объемный вес в г/см ³	водопоглощение в %	пористость в %	сопротивл. сжатия кг/см ²	
84,3	63,5	15	0,32	107	87	43,0	—	—	—	—	—	
76	38,5	25	0,57	44,4	78,4	38	20	0,45	49	82,6	32	
81,2	19,1	20	0,41	152	84,2	17,0	15	0,38	169	85	55	

производства керамзитового гравия и щебня пригодными оказываются Крустпилска́я и Цесисская Глудока́я глины.

По данным некоторых авторов (9, 10) могут быть использованы также Гуйская и Цесисская красная глины.

При проверке в лабораторных условиях по методике Онацкого (6) оказалось, что самая подходящая из вышеназванных глин — Крустпилска́я глина, которая при добавке 5% каменного угля или кокса вспучивается в окислительной или слабо восстановительной среде при температуре 1150°C.

Установленный в лабораторных условиях режим обжига керамзитового гравия (с ϕ 17—20 мм) следующий:

Для Крустпилска́й глины:

Сушка	60—120°	— 60 минут
Термическая подготовка	120—550°	— 20—30 „
Обжиг	1000—1150°	— 10 минут
Охлаждение	1150—500°	— 30—40 „

Для Цесисско́й Глудско́й глины:

Сушка	80—210°	— 50 минут
Термическая подготовка	300—500°	— 20 „
Обжиг	1100—1350°	— 10 „
Охлаждение	1350—500°	— 60 „

Полученный керамзитовый гравий характеризуется следующими показателями:

Объемный вес в куске — 0,73—0,82 г/см³.

Водопоглощение (по весу) — 10,1—14,6%.

Морозостойкость более 15 циклов.

Были проверены все основные группы глины, добываемых в карьерах предприятий УПСМ Совнархоза Латвийской ССР, а именно: глины, пригодные для производства керамзита (Крустпилска́я, Цесисская Глудско́я), богатые карбонатами пылеватые глины (Калициемская красная ленточная, глина завода «Спартак» и карьеров «Гаркалне» и «Озолниеки»), а также богатая карбонатами песчано-пылеватая глина (Калициемская синяя).

Результаты обжига на аглорешетке приведены в таблице 2.

е) Изготовление бетона на базе керамзита из глины Айзпутес

Для изготовления керамзитобетона были взяты следующие массы (обжиг при 1150°C):

- 1) глина Айзпутес без добавок;
- 2) глина Айзпутес с 3% добавки притных сгарков.

Шихты для получения аглокерамзита

№ пп.	Технологические параметры	На Крутешицкой гле				На глинах Ельсавской группы и на Галицкой гле	На Калининской песчаной гле
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4		
1	Характеристика аглокерамзита:						
	а) объемный вес в куске г/см ³	0,74	0,79	—	—	0,78	1,09
	б) объемный вес щебня (фр. 5—30 мм) в насыпном сост. кг л	0,35	0,34	—	фр. 5—10мм 0,35 фр. 5 мм 0,46	0,33	0,43
	в) водопоглощение в % (по весу)	29,41	34,20	—	—	27,60	22,01
2	Состав шихты в %:						
	а) глина	80	80	80	50	80	85
	б) уголь	15	10	15	—	16	12
	в) опилки	5	10	—	—	4	2
	г) торф	—	—	5	50	—	—
	д) возврат	—	—	—	—	20	—
3	Влажность шихты в % (относительная)	17,26	17,95	16,39	31,48	15,64	14,41
4	Толщина слоя шихты в см	15	15	15	18	15	18
5	Разрежение под колосником в мм вод. столба.	70	110	70	80	50	80

Материал был обожжен в вертикальной газовой печи, затем измельчен и рассеян на фракции, состав фракций приведен в таблице 3.

Расчет состава и изготовление образцов керамзитобетона производились по методам, предложенным проф. Половым (11) и проф. Ваганозым (12).

Составы бетона приведены в таблице 4.

Образцы керамзитобетона были сформованы в виде кубов 5×5×5 см методом прессования под давлением 150 кг/см².

Таблица 3

Гранулометрический состав керамзитового щебня

Номер сита	Размер ячейки сита в мм	Остаток* на сите в %	Остаток** на сите в %	Объемный* вес г/см ³	Объемный** вес г/см ³	Средний* объемный вес смеси г/см ³	Средний** объемный вес смеси г/см ³
—	7	19,80	1	0,90	—		
—	5	9,35	—	1,02	—		
6	3,36	8,87	21	1,27	1,33		
12	1,63	5,19	12,5	1,40	1,41		
20	0,84	11,60	10,1	1,48	1,50		
30	0,59	5,90	4,45	1,51	1,52		
40	0,42	9,72	6,03	1,52	1,52		
50	0,30	7,52	7,08	1,53	1,54	1,35	1,31
70	0,21	6,82	9,65	1,53	1,54		
100	0,15	6,85	4,60	1,54	1,56		
140	0,11	4,75	8,76	1,54	1,57		
200	0,07	3,53	5,20	1,54	1,57		
270	0,05	—	5,02	—	1,58		
Сквозь сито 270	0,05	—	5,59	—	1,60		

* Керамзитовый щебень, полученный из глины Айзпутес вспучиванием при 1150°C.

** Керамзитовый щебень, полученный из глины Айзпутес с 3% пиритных огарков при 1150°C.

Состав керамзитбетон

Таблица 4

Состав керамзита	Водоцементное отношение (В/Ц)	Расход материалов на 1 м ³ бетона				расчетный объемный вес кг/см ³
		цемент марки М150 кг/м ³	керамзитовый щебень кг/м ³	песок кварцевый кг/м ³	вода кг/м ³	
Глина Айзпутес без добавок	0,63	300	540	496	190	1626
97% глины + 3% пиритных огарков	0,63	280	175	640	545	1640

* Использовался вольский нормальный песок.

Полученные образцы подвергались автоклавной обработке под давлением 8 атм в течение 8 часов.

Свойства полученных образцов приведены в таблице 5.

ВЫВОДЫ

1. Глина Айзпутес пригодна для производства керамзита, причем можно получить материал с объемным весом около

Т а б л и ц а 5

**Физико-механические свойства бетонов
на керамзитовом гравии**

Состав керамзита	Объемный вес г/см ³	Прочность на сжатие кг/см ²
Глина Айзпутес без добавок	1,54	32
97% глины + 3% пиритных огарков	1,64	57,4

0,3 г/см³ и механической прочностью до 30 кг/см², при температурах порядка 1120—1140° С.

2. Благоприятно на процесс вспучивания влияют добавки торфа и пиритных огарков.

Кварцевый песок, карбонаты, антрацит и древесные опилки практически не влияют на вспучивание в восстановительной среде.

3. Добавка торфа отрицательно влияет на механическую прочность керамзита. В процессе обжига образуется материал с крупными порами и очень тонкими стенками.

4. Добавки пиритных огарков не снижают механической прочности керамзита, так как получается мелкопористая структура керамзита с прочными стенками.

5. Бетон с заполнителем из керамзитового гравия, который изготовлен из глины и 3% пиритных огарков, обнаруживает более высокую механическую прочность при сжатии, чем при использовании керамзитового заполнителя из Айзпутеской глины без добавок.

6. На базе Айзпутеской глины можно организовать получение керамзита как заполнителя для легких бетонов и развивать производство ячеистой керамики.

7. Для производства аглокерамзита можно использовать глины всех кирпичных заводов управления стройматериалов, а также глины карьера «Гаркалне» и «Озолниеки».

8. Самый легкий продукт получается из вспученных глин Цесисской Глудской и Крустпилеской, а самый тяжелый керамзит получается из пылезогано-песчаной синей Калициемской глины, содержащей большое количество карбонатов.

9. Величина пор и толщина стенок между порами зависит от свойств глины, а также от добавляемого количества опилок. Самые мелкие поры получаются в случае Цесисской Глудской глины и Крустпилеской глины, причем материал, полученный из этих глин, имеет также самые тонкие стенки между порами. Наиболее крупные поры дает Калициемская синяя глина. Мате-

риал, полученный из этой глины, имеет между порами толстые, стекловидные, механически прочные стенки. При увеличении количества опилок в шихте, увеличивается также размер пор. Материал становится хрупким.

10. Торф увеличивает газопроницаемость. Последняя столь велика, что образуются спекшиеся волученные агрегаты в виде гранул. Если при сжиге используется как топливо только торф, то материал не спекается и легко крошится — его трудно снять с колосника. Торф рекомендуется применять совместно с углем для повышения газопроницаемости массы или без добавок — для получения керамзитового песка. Полученный керамзитовый песок очень легкий, мелкопористый, в виде мелких круглых зернышек.

11. Для каждой глины, в зависимости от ее качеств необходимо установить оптимальный состав шихты, влажность, толщину слоя шихты и разрежение под колосником с тем, чтобы обеспечить необходимую газопроницаемость и получить высококачественный аглокерамзит.

12. Высококачественный аглокерамзит должен быть легким, мелкопористым, механически прочным, с низким водопоглощением.

13. В лабораторных условиях лучшей аглокерамзит дала Крустпилеская глина. Аглокерамзит из Цесисской гудеской глины хотя и был очень легкой, мелкопористый, но имел низкую механическую прочность и высокое водопоглощение.

14. Рекомендуемые шихты показаны в таблице 3 (сырье воздушно-сухое, по весу). При внедрении в производство состав шихты необходимо еще уточнить и проверить на соответствующем топливе, так как при опытах использовалась низкокачественная мелочь угля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Я. Эйдук, Э. Я. Витаньш, О. С. Максимова, Ученые зап. ЛГУ, химич. фак., 6 (1958).
2. Эффективная строительная керамика. Изд. Акад. архит. СССР, М., 1953.
3. И. П. Сафронов, Сборник ВИС, М., 1. (1932).
4. С. П. Логинов, Керамика, 3—5 (1939).
5. ANON, Eng. News-Record, 82 (17), 802—805 (1919).
6. Искусственные пористые заполнители для легких бетонов. Сб. статей. Изд. Акад. архит. СССР, М., 1954, 61—67.
7. Г. Уитликер, Легкие бетоны в США, М., 1956, 27—42.
8. Е. М. Каленюк, Т. Т. Трацко, Изд. Акад. архит. Укр. ССР, Киев, 1957.
9. Ю. Я. Эйдук, Я. А. Озолин, Ученые зап. ЛГУ, хим. фак., 2, 199—203 (1952).
10. Э. Ж. Фрейденфельд, Ученые зап. ЛГУ, IX, хим. фак., 3, 189 (1956).
11. Б. Г. Скрятаев, Н. А. Попов, Н. А. Греливанов, Г. Г. Мудров, Строительные материалы, М., 1952, 274—296.
12. А. И. Виганов, Керамзитбетон, М., (1954).

Э. Ж. Фрейденфельд

ИЗОЛЬ-ПЕСЧАНЫЕ АВТОКЛАВНЫЕ ИЗДЕЛИЯ ИЗ ЗОЛЫ РИЖСКИХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

ВВЕДЕНИЕ

По шестому пятилетнему плану развития народного хозяйства в Латвийской ССР предусмотрено увеличить выпуск стеновых материалов в два раза.

Для реализации столь широкой программы необходимо использовать не только основные строительные материалы, как например, портландцемент, известь, но также и ряд отходов производства, каковыми являются золы топлива различных предприятий, кирпичный бой и т. д.

Исследования, проведенные в последние годы, показывают, что для изготовления различных строительных деталей весьма успешно можно применять золы пылеугольных тепловых электростанций.

Согласно подсчетам Б. Я. Линденберга Рижская ГРЭС ежедневно накапливает около 60 т каменноугольной золы, а Рижская ТЭЦ при эксплуатации только двух агрегатов — 100—120 т торфяной золы.

Если использовать золу в качестве вяжущего и наполнителя, то использование этих ресурсов золы в производстве стеновых блоков и панелей даст возможность заменить 30—40 млн. условного кирпича в год.

В настоящей работе, проведенной на кафедре силикатов ЛГУ в 1957 году* в отличие от работы, проведенной в лаборатории бетона Института архитектуры и строительства АН Латвийской ССР, в качестве вяжущего применялась зола, размолотая совместно с известью, а в качестве наполнителя использовался песок в количестве 75 вес. % от общей массы материала. Как мы увидим далее, это приводит к значительному повышению механической прочности автоклавных изделий до 250—300 кг/см² на сжатие, что почти вдвое выше, чем при использовании золы как наполнителя. С другой стороны это ведет к значительной экономии ценной гидравлической добавки, каковой является, главным образом зола Рижской ТЭЦ.

Следовательно, можно внести соответствующую корректуру

* В экспериментальной части работы принимала участие студентка-дипломантка И. Баумане.

в оценку ресурсов золы, проведенную Линденбергом (1) и по нашим подсчетам, считая на составы жесткой консистенции (1:3), можно заменить до 120 - 160 млн. условного кирпича в год.

Однако до сих пор нет рационального использования отходов Рижских электростанций.

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Вопрос об использовании торфяной золы в производстве вяжущих веществ сравнительно мало изучен.

В 1932 году Л. С. Коган (2) и А. Т. Пшеченков (3) сделали попытку использования золы торфа для производства известково-золяного вяжущего.

Позднее в 1935 году Н. С. Муравьев писал (4), что в Ярославле проведены исследования по рациональному использованию золы ТЭЦ как высококачественного заполнителя для бетонов и растворов.

В связи с тем, что зола торфа богата мелкими фракциями, то имеется возможность изготовления весьма пластичного теста.

К такому же выводу приходит болгарский исследователь Стаменов (5). Кроме того, было отмечено, что в зависимости от химического состава и температуры обжига, золы могут в большей или меньшей степени проявлять вяжущие свойства.

Было установлено также, что известково-золяно-трепельный бетон является морозостойким. Инженеры В. В. Суровцев и Разоренко в 1935 году (6) получили гидравлическое вяжущее — изоль-цемент, при совместном помоле в шаровой мельнице гашеной извести и пылеобразной золы.

Опыты С. М. Розенблита и Л. А. Кислякова (6) доказали возможность получения известково-золяного кирпича автоклавного твердения на базе пылеобразной золы, причем достигалась механическая прочность 75—100 кг/см² при объеме весе в 1400—1600 кг/см³.

В 1940 году инженер И. И. Богатырев (7) изучая золу Красногорской ГЭС, установил, что добавляя небольшое количество извести и цемента возможно получить хорошее вяжущее. В результате опытов был найден оптимальный состав: 30% извести и 70% золы. Далее были изготовлены образцы 1:3 (изольцемент: песок). Полученные образцы при водном режиме твердения показали сопротивление на сжатие через 28 дней до 200 кг/см².

Инженер А. П. Попов в 1940 году опубликовал (8) более детальные данные об использовании золы Сталингорской ГРЭС для изготовления автоклавных золо-известковых блоков.

Работы по золобетонам с добавками поргладцемент^а производятся также в ШИПС'е и Институте строительства и архитектуры Союза ССР.

Б. Я. Линденберг (1) изучая автоклавные золобетоны на базе золы рижских электростанций и используя золу также как заполнитель, рекомендует в качестве вяжущего применять молотую негашеную известь. Портландцемент по его воззрениям применять невыгодно.

Линденберг констатировал, что изоль-бетон является морозостойким.

По данным английского исследователя Ботинтона (9) автоклавные известково-золенно-песчаные изделия в отношении механической прочности не уступают изделиям изготовленным на портландцементе, причем изоль-блоки гораздо экономичнее.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

а) Исходные материалы

Золы

Зола Рижской ТЭЦ получена сжиганием торфа из болота Селас (Латвийская ССР). Перед сжиганием торф подсушивается и размалывается в шахтных мельницах. В качестве топлива на Рижской ТЭЦ используется Донецкий каменный уголь предварительно размолотый в тонкий порошок. В обоих случаях образцы зол были взяты из циклонов следующих за пылеугольными топками.

Химический состав полученных образцов зол приведен в таблице № 1.

Как видно из данных химического анализа, приведенных в таблице 1, а также (1) обе золы являются сильно кислыми.

Таблица 1

Химический состав зол ТЭЦ и ГРЭС

Состав	Зола ТЭЦ в вес %	Зола ГРЭС в вес %
SiO ₂	78,02	36,95
Fe ₂ O ₃	5,84	12,80
Al ₂ O ₃	3,26	20,16
CaO	8,10	4,10
MgO	1,81	3,06
R ₂ O	1,68	2,34
SO ₃	0,63	0,66
ППП	0,76	18,32
Влажность	0,32	1,80

Соотношение между SiO_2 и Al_2O_3 для золы ГРЭС довольно близко к монтмориллониту (примерно 1,8--2,2), что позволяет утверждать, что зола ГРЭС является продуктом дегидратации глинистых (монтмориллонит) минералов с разрушением (аморфизацией) решетки монтмориллонита.

По содержанию окиси железа обе золы относятся к мало-железистым (10).

Следует отметить также, что зола ГРЭС содержит до 20% несгоревшего топлива.

Согласно Сиверцеву (10) допустимым пределом, с точки зрения активности золы, следует считать п.п.п. не более 20--25% при Al_2O_3 : п.п.п. $\geq 0,8$. При более высоком проценте несгоревшего топлива возможно наличие недожога или даже совсем необожженного глинистого вещества, а во-вторых, присутствие больших количеств гидрофобных органических компонентов (угля), отрицательно сказывается на стойкости шлаковых материалов.

В данном случае количество несгоревшего топлива не превышает допустимого предела.

Объемный вес в уплотненном состоянии составлял для зол ТЭС и ГРЭС соответственно 1470 и 420 кг/м³.

Удельная поверхность определенная с помощью поверхностемера, Гипрцементат Т-3 составляла соответственно 308 и 1970 см²/г.

Песок

В качестве заполнителя применяется смесь Болдерайского и Вольского песков 1:1 (по весу), взятая для улучшения гранулометрического состава (см. таблицу 2).

В некоторых случаях часть песка подвергалась размолу на вибромельнице.

Таблица 2

Гранулометрический состав песка

Номер сита	Размер ячейки сита в мм	Полный остаток на сите в вес %
6	3,36	—
12	1,63	—
20	0,84	2,55
30	0,59	30,25
40	0,42	51,00
50	0,297	67,55
70	0,210	91,95
100	0,149	98,90
140	0,105	99,75
200	0,074	99,87
270	0,053	99,92

Известь

Известь была получена обжигом Броенского известняка в газовой печи при температуре 1200°C с выдержкой 1 час.

Далее известь на бегунах размалывалась до величины зерен 0,5 мм.

Полученная известь содержала 85% активной CaO. В составе извести найдено было также 6,6% CO₂.

Пиритные огарки

Были использованы огарки рижской суперфосфатной фабрики.

Глина

В качестве добавки глины была взята Цесисская жирная глина, предварительно обожженная при температуре 800°C.

Кроме того в некоторые массы вводился в небольших количествах гипс Саурнешского месторождения, хлористый кальций (с водой затворения).

При изготовлении масс использовалась водопроводная вода. Данные по химическому составу известняка, глины, гипса и пиритных огарков приведены в таблице 3.

Таблица 3

Химический состав известняка, глины, гипса и пиритных огарков

Состав	Броенский известняк в вес %	Цесисская глина в вес %	Саурнешский гипс в вес %	Пиритные огарки в вес %
SiO ₂	8,54	67,74	0,22	15,36
Fe ₂ O ₃	1,33	8,52	0,03	74,55
Al ₂ O ₃	3,38	12,40	0,07	1,56
CaO	47,43	0,90	32,60	—
MgO	1,64	1,79	0,15	0,50
R ₂ O	—	4,56	—	—
SO ₃	0,45	0,01	46,50	3,84
TiO ₂	—	0,76	—	—
ППП	37,70	3,64	20,80	5,78

б) Подготовка массы

Подготовка массы заключалась в предварительном совместном тонком помоле вяжущего до остатка на сите 1900 отв./см² 5—7%, после чего вяжущее смешивалось в сухом виде с песком в отношении 1:3.

Некоторые массы размалывались в вибромельнице.

Известь вводилась в пересчете на активную окись кальция.

Нормальная густота теста определялась по методике, принятой для негашеной извести. Количество воды в случае известково-золево-песчаных масс рассчитывалось по формуле:

$$B = \frac{P}{4} + 1$$

где В - нормальная густота раствора жесткой консистенции,

Р - нормальная густота теста.

В тех случаях, когда в качестве заполнителя не использовалась зола, оптимальные водосодержащие смеси подбирались

Составы масс и некоторые физико-механические свойства

№ пп.	Состав выжженого в вес %				Заполнитель в вес %			Добавка в вес %		
	СаО	Зола ТЭЦ	Зола ГРЭС	Глина обож.	выпрт. грав.	песок	золот. песок	зола ГРЭС песок	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaCl ₂
1	5	-	-	12,5	7,5	75	-	-	-	-
2	5	12,5	-	-	7,5	75	-	-	-	-
3	5	-	12,5	-	7,5	75	-	-	-	-
4	10	-	10,0	-	-	-	-	80	-	-
5	10	-	-	-	10	-	-	80	-	-
6	10	-	-	10	-	-	-	-	-	-
7	8	-	-	-	-	92	-	-	-	-
8	8	-	-	-	17	75	-	-	-	-
9	12,5	-	-	-	12,5	75	-	-	-	-
10	5	20	-	-	-	75	-	-	-	-
11	5	-	20	-	-	75	-	-	-	-
12	5	12,5	-	-	7,5	75	-	-	3	3
13	5	-	12,5	-	7,5	75	-	-	3	3
14	5	20	-	-	-	75	-	-	3	3
15	5	-	20	-	-	75	-	-	3	3
16	5	-	-	12,5	7,5	65	10	-	3	3
17	5	12,5	-	-	7,5	65	10	-	3	3
18	5	-	12,5	-	7,5	65	10	-	3	3
19	5	20	-	-	-	65	10	-	3	3
20	5	-	20	-	-	65	10	-	3	3
21	5	-	-	12,5	7,5	65	10	-	-	-
22	5	12,5	-	-	7,5	65	10	-	-	-
23	5	-	12,5	-	-	65	10	-	-	-
24	5	20	-	-	-	65	10	-	-	-
25	5	-	20	-	-	65	10	-	-	-
26	5	-	20	-	-	65	10	-	5	3
27	5	-	20	-	-	65	10	-	7	3

таким образом, чтобы получить массу пригодную для полусухого прессования.

Далее масса перемешивалась с рассчитанным количеством воды в продолжении 5 минут, и оставлялась для гашения в течение суток в закрытом сосуде.

Для формирования образцов применялся метод полусухого прессования, как это принято в технологии силикатного кирпича. Прессовались кубы $53 \times 53 \times 53$ мм под давлением 150 кг/см^2 . Из каждой массы готовилось по 4 образца.

После прессования образцы подвергались автоклавной обработке в течение 8 часов под давлением 8 атм.

Всего было испытано 37 масс. Данные по физико-механическим свойствам масс приведены в таблице 4.

Таблица 4

автоклавных материалов на базе золы Рижской ТЭЦ и ГРЭС

Удельная поверхность в $\text{см}^2/\text{г}$	Нормальная плотность раствора в процентах	Сопротивл. сжатию кг/см^2	Объемный вес г/см^3	Примечание
5775	10	205	2,34	Помол в шаровой мельнице до остатка на сите 4900 отв./см^2 от 5-7%
4875	8,5	215	2,34	
4790	10	128	2,32	
—	15	105	1,40	
—	17	95,6	1,37	
—	17	101	1,40	
—	9	87,7	2,20	
—	11	88	2,42	
—	15,5	82	2,25	
4568	8,5	175,7	2,40	
4674	11,0	132,6	2,31	
—	8,5	77,6	2,32	
—	10	130,0	2,32	
—	8,5	21,4	2,38	
—	11,0	120,0	2,25	
—	10	175,5	2,26	Визуально совместно с 10% песка подвергалось помолу в лабораторной вибромельнице
—	8,5	183,2	2,32	
—	10	219,0	2,31	
—	8,5	170,0	2,40	
—	11	270	2,25	
6285	10	213	2,25	
6040	8,5	231	2,32	
—	10	233	2,32	
6880	8,5	328	2,36	
6610	11	236	2,21	
—	11	—	—	Разрушился в процессе автоклавной обработки
—	11	—	—	

№№ пп.	Состав вяжущего в вес %					Заполнитель в вес %			Добавка в вес %	
	CaO	зола ТЭЦ	зола ТРАС	глина обжж.	шприт. обжж.	непол. песок	полот. песок	зола ТРАС непол.	CaSO ₄ · 2H ₂ O	CaCl ₂
28	5	—	—	—	—	95	—	—	—	—
29	5	—	20	—	—	75	—	—	—	—
30	5	—	40	—	—	55	—	—	—	—
31	5	—	75	—	—	20	—	—	—	—
32	5	—	95	—	—	—	—	—	—	—
33	3,3	—	—	—	—	96,7	—	—	—	—
34	5	20	—	—	—	75	—	—	—	—
35	5	40	—	—	—	55	—	—	—	—
36	5	75	—	—	—	20	—	—	—	—
37	5	95	—	—	—	—	—	—	—	—

Две массы (21 и 24) хранились во влажной атмосфере в течение 28 дней и показали без автоклавной обработки механическую прочность соответственно 40 и 30 кг/см².

На морозостойкость были проверены массы 21—25, причем испытание выдержали массы на золе ТЭЦ.

У образцов с лучшими физико-механическими свойствами (составы 21—25) определялся минеральный состав с помощью химического рационального анализа и минерало-оптическими методами, исследованием шлифов.

Данные рационального анализа позволили рассчитать состав основных гидросиликатов кальция (см. таблицу 5).

Таблица 5
Расчетный состав гидросиликатов кальция

Номер образца	Формула
21	1,04 CaO · SiO ₂ · 1,92 H ₂ O
22	1,09 CaO · SiO ₂ · 2,00 H ₂ O
23	1,21 CaO · SiO ₂ · 2,60 H ₂ O
24	0,97 CaO · SiO ₂ · 2,13 H ₂ O
25	1,19 CaO · SiO ₂ · 3,13 H ₂ O

Минерало-оптические исследования показали, что поверхность зерен кварца разъедена и покрыта пленкой новообразований, среди которых преобладают гидросиликаты кальция

Удельная поверхность в см ² /г	Нормальная густота раствора в процентах	Сопротивл. сжатию кг/см ²	Объемный вес г/см ³	Примечание
—	9,4	115	2,23	Вязущее размалывалось в шаровой мельнице до остатка на сите 4800 отв./см ² от 5—7%
—	13,7	135	2,20	
—	16,2	205	1,97	
—	17,3	118	1,64	
—	19,0	91,5	1,29	
—	11	55,2	2,22	
—	13,3	180	2,30	
—	15,2	320	2,20	
—	21,2	384	2,07	
—	26,6	245	1,97	

(в случае составов с золой ТЭЦ, а также некоторое количество гидроалюминатов и гидроферритов кальция совместно с гидро-силикатами (для составов с золой ГРЭС и пиритными огарками).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные опыты позволяют сделать некоторые выводы, имеющие практическое значение.

Лучшие результаты показали массы в тех случаях, когда вязущее совместно с 10% песка подвергалось помолу в лабораторной вибромельнице (составы 21—25).

Неплохие результаты получены при уменьшении количества песка и соответственном увеличении количества золы, которая размалывалась совместно с известью (составы 29—31 и 34—37).

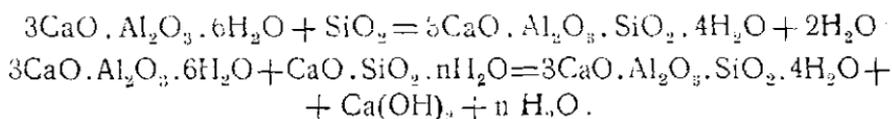
В данном случае получают образцы с уменьшенным объемным весом и высокой механической прочностью (составы 29 и 36).

Однако массы с заполнителем из песка более устойчивы при автоклавной обработке, так как дают меньше растрескавшихся образцов.

В целом, на базе золы ТЭЦ при автоклавной обработке можно получить более прочные изделия, имеющие на сжатие величины порядка 300—350 кг/см² (массы 24, 35, 36), чем из

зола ГРЭС, лучшие составы которой 20 и 25 обнаруживают механическую прочность порядка 250 кг/см².

Если в случае зола ТЭЦ главным связывающим минералом является гидросиликат кальция $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, то при введении зола ГРЭС наряду с гидросиликатами кальция согласно Н. А. Торонову (11) образуется шестиводный гидроалюминат кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который в свою очередь вступает в реакцию с гидросиликатом кальция с образованием гидрограната по следующим схемам:



Идентичные процессы, можно предполагать, происходят также в тех массах, где вместо зола ГРЭС используется обожженная глина, причем в обоих случаях образцы имеют примерно одинаковую механическую прочность (массы 21 и 23).

Замена части зола ГРЭС на пиритные огарки увеличивает механическую прочность (массы 23 и 25).

С другой стороны замена части зола ТЭЦ на пиритные огарки вызывает пропорциональное снижение механической прочности (составы 22 и 24). По Н. А. Торонову (11) положительное влияние добавки пиритных огарков в случае зола ГРЭС можно объяснить тем, что окись железа играет активную роль, образуя соединения типа $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которые совместно с $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и кремнеземом образует твердые растворы типа гидрогранатов, причем происходит изоморфное замещение группы $6\text{H}_2\text{O}$ группами 3SiO_2 .

Кроме того, введение дополнительного количества окиси железа за счет окиси алюминия увеличивает сульфатостойкость образцов.

При замене же части зола ТЭЦ на пиритные огарки, очевидно образуется $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который покрывая поверхность зерен кварца мешает образованию гидросиликатов кальция, что приводит к снижению механической прочности.

Если рассматривать влияние добавок 3% гипса и хлористого кальция на механическую прочность образцов, то можно отметить, что в случае зола ГРЭС влияние этой добавки почти не заметно (сравнить составы 11 и 15, а также 20 и 25).

При повышении же содержания гипса соответственно до 5 и 7%, образцы на золе ГРЭС (составы 26 и 27) разрушились.

В случае зола ТЭЦ с добавкой гипса и хлористого кальция уже в количестве 3%, механическая прочность образцов резко падает (сравнить массы 10 и 14, а также 19, и 24).

Очевидно, что в присутствии золы ГРЭС в процессе автоклавной обработки получается при охлаждении некоторое количество сульфоалюмината кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31,5\text{H}_2\text{O}$, который выкристаллизовываясь в порах затвердевшего изделия уплотняет его, что приводит даже к некоторому повышению механической прочности (составы 20 и 25).

Однако при дальнейшем повышении концентрации гипса, количество образующегося сульфоалюмината настолько велико, что происходит разрушение изделия (составы 26 и 27).

Очень сильное снижение механической прочности образцов при добавлении гипса и хлористого кальция в случае золы ТЭЦ объясняется, по-видимому, просто кристаллизацией α -сульфата в порах незатвердевшего образца, в процессе автоклавной обработки.

ВЫВОДЫ

1. Использование зол ТЭЦ и ГРЭС при изготовлении известково-золяно-песчаных автоклавных изделий позволяет, по сравнению с обычным силикатным кирпичом, с одной стороны экономить известь в количестве 35—40%, а с другой стороны ведет к увеличению механической прочности изделий почти в два раза (для золы ТЭЦ) и в 1,5 раза (для золы ГРЭС).

2. Изделия на базе золы ТЭЦ вполне морозостойки.

3. Увеличивая количество золы в составе вяжущего можно получить изделия с высокой механической прочностью и малым объемным весом.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Б. Я. Линденберг*, Сборник статей исследований по бетону и железобетону, Рига, 1, 95 (1956).
2. *Л. С. Коган*, Бюллетень Ленинградского научно-исследовательского института сооружений, Л., 51 (1932).
3. *А. Т. Пищячков*, Бюллетень Ленинградского научно-исследовательского института сооружений, Л., 22, (1932).
4. *Н. С. Муравьев*, Строительная промышленность, М.-Л., 4, 10 (1935).
5. *Т. Стаменов*, Строительство, М.-Л., 2, 6 (1955).
6. *Л. А. Кисляков*, Сборник статей автоклавных материалов и изделий, АН Арх. СССР, 1956, 80.
7. *И. И. Богатырев*, Строительная промышленность, М., 10—11, 20, (1940).
8. *А. Н. Попов*, Технология бетона, М.-Л., 3 (1940).
9. *R. Voynon*, Rock Prod., 57, 1.30 (1955).
10. *Г. Н. Сиверцев*, Научные сообщения ЦНИПС, 18, 23 (1955).
11. *Н. А. Торопов*, Химия цемента, М.-Л., 1956, 207.

Ю. Эйдук и И. Гросвалд

ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА СЛОКСКОГО ДОЛОМИТОВОГО РОМАНЦЕМЕНТА

1. ВВЕДЕНИЕ

Целью настоящей работы, представляющей собою продолжение работ лаборатории химии силикатов Института химии АН Латвийской ССР (1—3), является уточнение предложений упомянутой лаборатории по устранению некоторых недостатков романцементов в заводских условиях. Все работы проводились в тесном сотрудничестве с сотрудниками лаборатории химии силикатов Института химии АН Латвийской ССР. Некоторые испытания сделаны совместно.

Исследования проведены в заводских условиях Слокского романцементного завода.

Надо отметить, что в литературе имеется мало данных о процессах, происходящих при обжиге доломитовых мергелей и при твердении доломитового романцементов (1, 4—8, 11, 12, 14). Недостаточно также освещено влияние разных добавок на свойства доломитового романцементов (2, 3, 9, 10, 12).

2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для лабораторных и заводских испытаний применялся Слокский доломитовый мергель — II и II пласты (см. рис. 1), который дробился в щековой дробилке на куски \times 25—150 мм и обжигался в пересыпных шахтных печах Слокского романцементного завода. Из восьми обжигательных печей был получен средний образец, который использовался в качестве исходного материала для дальнейших испытаний.

Полученный обожженный доломитовый мергель для испытаний в лабораторных условиях был предварительно размельчен на бегунах до прохождения сквозь сито 4 отв./см². Далее продукт увлажнялся 1—3% воды, или оставался неувлажненным, в зависимости от условий испытания.

Помол производился в лабораторной фарфоровой шаровой мельнице (\varnothing 22 см, 60 об./мин., вес шаров — 4 кг).

Для производственных испытаний обожженный доломитовый мергель увлажняется 1—2% воды и магазинировался в течение 3—4 дней на складе. Обожженный мергель был предварительно раздроблен в щековой дробилке, после чего поступал в мельницу предварительного помола — коминора. Из коминора



Рис. 1. II и III пласты Слоцкого доломитового мергеля, используемые для производства ромашцемента.

материал поступал в однокамерную трубчатую мельницу, где размалывался до требуемой тонкости помола.

Нормальная густота, сроки схватывания, равномерность изменения объема, тонкость помола и сопротивления сжатию и растяжению определялись по ГОСТу 310-41 и ГОСТу 2542-44. Для определения нормальной густоты, сроков схватывания и прочности на изгиб (1:0), в некоторых случаях применялись также микрометоды.

Нормальная густота и сроки схватывания определялись в цилиндре, имевшем диаметр 22 мм и высоту 40 мм.

Удельная поверхность определялась по пневматическому методу Гипроцемента.

3. СОСТАВ ПРОДУКТОВ ОБЖИГА И ДОБАВОК

Для испытаний не использовался заводской обожженный доломитовый мергель.

Колебание химического состава образцов, обожженного при 750°—950° доломитового мергеля, по данным Института химии АН Латвийской ССР (1), приведено в таблице 1.

Таблица 1
Химический состав образцов обожженного слокского доломитового мергеля

№№ шл.	Составные части	%
1	П. п. в.	1,40—12,00
2	CO ₂	1,00—12,00
3	в 10% HCl нераств. остаток	1,30—5,90
	Состав в HCl раств. части:	
4	SiO ₂	7,10 - 9,40
5	Al ₂ O ₃	4,40 6,20
6	Fe ₂ O ₃	2,00—2,10
7	B ₂ O ₃	6,40—8,30
8	CaO	37,80—42,40
9	MgO	25,70—29,00
10	SiO ₂ , раств. в Na ₂ CO ₃	2,05—9,60
11	Своб. CaO	0,50 4,35
12	Своб. MgO	12,20 21,60

Из неорганических и органических добавок были взяты: слонстый гилс Сауришского месторождения (содерж. CaSO₄ · 2H₂O — 98%), апатит и суперфосфат Рижского суперфосфатного завода (содерж. 17,7% раствор. P₂O₅), сульфитно-спиртовая барда БТ Сокольского бумажного комбината (влаги 21%, орг. остаток 68%, зола 11%), Брянский трепел, кирпичный бой Калининского кирпичного комбината, песок и глина Слокского месторождения.

Обжигом упомянутого образца слонстого гилса при 160° (6 часов) был получен полуводный гилс, а при 800° (4 часа) — ангидрат, которые использовались в качестве добавок к романцементу.

4. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ

а) Регулирование сроков схватывания

Нормалью обожженный слокский доломитовый мергель дает романцемент с весьма короткими сроками схватывания (начало 2—5', конец 5—15').

Согласно литературным данным (13) $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ в присутствии CaO вызывает быстрое схватывание цемента (в слоеском доломитовом цементе (1) $\text{CaO} - 0,5 - 4,35\%$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 6,85 - 9,6\%$). Такое объяснение является приблизительным. По нашему мнению быстрое схватывание вызывается присутствием свободного CaO и MgO , что подтверждают обожженные и размолотые магнезит, чистый известняк и доломит, практически не содержащие $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и активно реагирующие с водой.

Быстрое схватывание можно устранить, как известно (2), методом увлажнения обожженного доломитового мергеля 1—2,5% водой. Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2

Влияние увлажнения обожженного доломитового мергеля на сроки схватывания и прочность слоеского романцеита

Воды увлажняющей в %	Добавки гипса в %	Нормальная густота	Сроки схватывания		Сопротивление наряду и поперечное сечение 7 дюйм в кг/см ²	Изменение объема	Увеличение прочности в %
			начало	конец			
—	—	47	10'	25'	9,5	неравн.	100
1,2	—	45,2	35'	2 ч.	9,1	неравн.	95
2,5	—	46,8	1 ч. 30'	3 ч. 15'	6,4	неравн.	65
—	8	46,2	13'	44'	22,3	выд.	238
1,2	8	44,8	38'	3 часа	21,1	выд.	227
2,5	8	47	1 ч. 45'	3 ч. 30'	19,8	выд.	210

Из таблицы 2 видно, что при увлажнении обожженного мергеля 1,2% воды сроки схватывания удлиняются в 3,5 раза, при 2,5% воды — в 7,8 раза, но при этом материал утрачивает часть своей прочности. Так, при увлажнении 1% воды обожженный доломитовый мергель теряет только 5%, а при 2,5% воды — свыше 35% прочности. Для компенсации потери прочности при увлажнении этот метод следует применять в сочетании с добавкой гипса, который увеличивает прочность неувлажненного обожженного доломитового мергеля до 240%, увлажненного 1,2% воды — до 230%, а увлажненного 2,5% воды — до 210% от первоначальной прочности.

Указанный метод испытан и внедрен на слоеском романцеитном заводе (таблица 3). На практике применяют увлажнение минимальным количеством воды, что удлиняет время начала схватывания до 15—45 минут. Дальнейшее увлажнение приводит к большой потере прочности (таблица 4).

**Удлинение сроков схватывания слоеского доломитового романце-
мента с помощью увлажнения и магазинирования в 1951 г.**

(Время магазинирования от 3 до 7 дней, добавка гипса 3%)

Дата	П. л. и п. в %	Вода увлаж-нения в %	Нормальная влажность	Сроки схватывания		Изменения объема		Остаток на сите 400 ст./см ²	Сопровожде-ние схватыва-ния в возрасте 7 дней в мг/см ²
				начало	конец	при кипяче-нии	в парах воды		
До увлажнения и магазинирования									
16 VI	—	—	35	6'	9'	неравн.	неравн.	3,9	28,6
18 VI	9,2	—	40	7'	11'	„	„	3,8	12,6
После увлажнения									
11 VII	11,3	2,4	36	36'	1 ч. 15'	равн.	равн.		40,7
12 VII	11,5	2,4	36,2	2 ч. 45'	5 ч. 15'	„	„		33,3
13 VII	—	2,4	36	2 ч.	4 ч. 15'	„	„		42,6

Сроки схватывания неувлажненного доломитового романце-мента несколько удлиняют гипс и различные гидравлические и инертные добавки (треск, бой калициемского кирпича и слоеский дюнный песок) — табл. 6. На увлажненный доломитовый мергель эти добавки оказывают незначительное влияние.

б) Устранение неравномерности изменения объема

Неравномерность изменения объема затвердевших растворов романце-мента зависит от образования малоактивной окиси магния (1).

Экспериментальные данные Института химии (3) дают основание полагать, что устранение неравномерности изменения объема доломитового романце-мента в присутствии добавки гипса объясняется в первую очередь действием гипса на окись магния.

Нами полученные данные показывают, что кроме гипса также полугидрат и ангидрит (гипс, обожженный при 800°) устраняют неравномерность изменения объема. Однако, действие необожженного гипса интенсивнее нежели действие других разновидностей сульфата кальция (таблица 7).

Устранение неравномерности изменения объема обычно лучше всего достигается при увлажнении мергеля 1,5—2,5% воды, магазинированием и добавкой 8% необожженного гипса

Влияние степени увлажнения водой на сроки схватывания и прочность текущей продукции
слонского романцементного завода (1954)

Дата производства цемента	Время заглаживания в днях	Вода увлажняющая в %	Добавка гипса в %	Ц. п. п.	Нормальная влажность	Сроки схватывания		Равномерность изменения объема		Обетон на сите		Среднее значение прочности в возрасте 7 дней кг/см ²	Марка
						начало	конец	в парах воды	при выщелачивании	900 отв. см ²	4900 отв. см ²		
7/IV	4	2,4	8	—	33,2	1 ч. 30'	6 ч. 45'	неравн.	неравн.	12	25,5	44	50
9/IV	3	2,4	8,1	—	36,4	1 ч. 30'	6 ч. 15'	„	„	10	21	43	50
11/IV	4	2,4	8,1	—	31,8	1 ч. 45'	7 ч. 15'	„	равн.	8,5	23	51	100
12/IV	4	2,1	8,1	—	33	1 ч. 45'	7 ч.	„	„	21,5	21,5	55	100
14 IV	4	2,0	8,1	—	30,4	1 ч. 15'	6 ч. 45'	равн.	равн.	9	25	65	100
15 IV	4	2,0	8,1	13	33,6	3 ч.	9 ч.	„	„	9,5	24,5	64	100
16 IV	3	2,0	8,1	7,9	31	1 ч. 15'	5 ч.	„	„	15	32,5	69	100
20 IV	4	2,0	8,1	9,3	30,8	1 ч. 50'	5 ч. 30'	„	„	15	25	70	100
22 IV	5	1,6	8,1	8,5	30,8	30'	1 ч.	равн.	равн.	15	30,5	98,5	150
23/IV	5	1,6	8,1	6,5	31,6	17'	45'	„	„	15,5	25	97	150
24 IV	5	1,6	8,1	6,3	32	15'	30'	„	„	13	23,5	92,5	150
25 IV	6	1,6	8,1	9,4	29,6	15'	45'	„	„	10	23	102,5	200

Таблица 5

Влияние добавки сульфитно-спиртовой барды (ССБ) на технические свойства романцемента

Вода Увлажн. норма в %	Добавка в %		Нормальный густота	Сроки схватывания		Равномерность изменения объема		Сопротивле- ние сжатия в кг/см ² в возрасте	
	гипс	барды		начало	конец	в парах воды	при вы- пячении	7	28
								дней	дней
2,5	—	—	34	17'	1 ч. 15'	неравн.	неравн.	44,5	146
2,5	—	0,1	31	30'	35'	„	„	75	161
2,5	—	0,3	29,5	15'	25'	„	„	58,5	71
2,5	8	—	34	1 ч. 30	3 ч. 15'	„	„	98,5	216
2,5	8	0,1	32,5	3 ч. 30	6 ч.	равн.	равн.	85,5	151
2,5	8	0,3	30,5	2 ч.	5 ч. 45'	„	„	141	201

Таблица 6

Влияние гипса и разных гидравлических и инертных добавок на сроки схватывания обожженного мергеля

Вид образца	п. л.	Нормальный густота	Сроки схваты- вания		Равномерность изменения объема		Сопротивление сжатию в кг/см ² в возрасте 7 дней
			начало	конец	при вы- пячении	в парах воды	
Неувлажненный	4,5	49,4	9'	22'	неравн.	неравн.	20,3
„ + 5% гипса		51	12'	35'	равн.	равн.	41,3
„ + 10% трепела		51,4	19'	40'	неравн.	неравн.	10,6
„ + 10% песка		48	28'	42'	„	„	20,9
„ + 10% кирпично- го боя		49,8	13'	27'	„	„	32,5
Увлажненный	9,5	51,4	1 ч. 15'	5 ч.	„	„	28,6
„ + 5% гипса		53,4	1 ч. 45'	6 ч.	„	„	43,4
„ + 10% трепела		54,2	58'	5 ч.	„	„	7,7
„ + 10% песка		45	2 ч.	3 ч.	„	„	разруш.

при помоле, что практикуется на слокском романцементном заводе (см. табл. 4).

В качестве поверхностно-активного вещества использована сульфитно-спиртовая барда (табл. 5), повышающая эффективность действия гипса. Так как действие гипса сказывается также на устранении неравномерности изменения объема, то сочетание добавки гипса и барды дает возможность повысить интервал обжига доломитового мергеля.

в) Повышение прочности доломитового романцемента

Прочность романцемента создается $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и гидратирующей MgO . Нарастание прочности растворов доломитового романцемента в присутствии гипса и некоторых других добавок объясняется также действием этих добавок на окись магния (3). Из таблицы 7 видно, что оптимальной добавкой гипса является 8%.

Добавка искусственного ангидрита также заметно сказывается на механические свойства доломитового романцемента. Оптимальной величиной этой добавки является 8%.

Эффективное увеличение прочности растворов обожженного доломитового мергеля достигнуто введением 1—2% полуводного сульфата кальция, однако при длительном хранении полугидрат сульфата кальция гидратируется и прочность раствора снижается (15).

При сопоставлении различных видов CaSO_4 (табл. 7) выяснилось, что полугидрат и ангидрит дают большую прочность

Таблица 7

Влияние добавки разных видов сульфата кальция на технические свойства романцемента из заводского обожженного мергеля

Обозначение добавок	Добавки в %	ЩГ	Сроки схватывания		Равномерность изменения объема при кнп. в воде и в парах воды	Сопротивление изгибу кг/см ² в возрасте 7 дней
			начало	конец		
Нет Дигидрат	—	67,6	5'	26'	неравн.	14,3
	5	60,2	13'	3 ч.	малое нер.	19,8
	8	60,4	17'	3 ч.	равном.	22,9
	10	57,4	14'	4 ч.	неравн.	17,7
	12	57,4	15'	4 ч. 45'	„	7,7
Полугидрат	0,5	61	—	—	„	18,2
	1	60	—	—	„	18,5
	2	60	—	—	„	30,4
	3	58	15'	28'	„	20,6
	5	59	28'	1 ч.	„	18
	8	59,4	32'	3 ч. 15'	„	16,7
	12	62,4	10'	2 ч.	„	1,4
Искусств. ангидрит	3	67,2	6'	24'	„	15
	5	65,6	6'	26'	„	21,8
	8	63,2	8'	43'	„	24
	10	62,8	10'	1 ч. 45'	„	12,7
	12	62,4	10'	2 ч.	„	6
	15	60,4	10'	2 ч. 30'	„	4

цемента, чем необожженный гипс. Однако, последний наиболее эффективно устраняет неравномерность изменения объема. Прочность цемента возрастает с добавкой гипса на 60%, ангидрита — на 67%, полугидрата — на 112%. Совместная добавка полугидрата и дигидрата сульфата кальция дает только небольшое увеличение прочности с 5% гипса и 1% полугидрата, а в случае с 8% гипса и 1—3% полугидрата увеличения прочности не наблюдается (таблица 8). Это явление объясняется тем, что полугидрат сульфата кальция в присутствии центров кристаллизации быстро гидратируется.

Таблица 8

Влияние добавки полугидрата сульфата кальция на технические свойства обожженного доломитового мергеля, с содержанием 5 и 8 % гипса

Добавка гипса в %	Добавка полугидрата сульфата кальция в %	Нормальная густота	Сопротивление изгибу в возрасте 7 дней в кг/см ²
—	—	87,6	14,3
5	—	60,2	19,8
5	1	60	24,3
5	2	60	21,1
5	3	60	20,4
8	—	60,4	22,9
8	1	60	22,8
8	3	60	15,3

Добавки апатита и суперфосфата (таблица 13) уменьшают водопотребность и дают увеличение механической прочности.

При определении возрастания прочности романцемента в зависимости от продолжительности периода его твердения применяются романцемент со свойствами, указанными в таблице 9.

Таблица 9

Физико-механические свойства слоцкого доломитового романцемента

Свойства	Доломитовый романцемент			Портланд-цемент
	1 партия	2 партия	3 партия	
Нормальная густота	35	32	33	24,5
Сроки схватывания:				
начало	45'	1 ч. 10'	45'	2 ч.
конец	4 ч.	3 ч. 45'	2 ч. 30'	5 ч. 30'
Остаток на сите 900 отв./см ² %	15	27	23	0,1
" " " 4900 отв./см ² %	30	45	30	2
Равномерность изменения объема:				
в парах воды	равн.	равн.	равн.	равн.
при кип. в воде	"	"	"	"
Объемный вес	—	985	894	—
Удельная поверхность см ² /г	—	3550	3460	—

Раствор романцемента (табл. 10) твердеет равномерно и дает равномерное возрастание прочности в течение трех месяцев, после чего твердение несколько замедляется. Замедление гидратации романцемента связано с минералогическим составом (сод. $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, MgO) и крупным помолом цемента.

Таблица 10

Предел прочности Слоковского доломитового романцемента и Рижского портландцемента

Вид цемента	Предел прочности на сжатие в кг/см ² через						Предел прочности на растяжение в кг/см ² через			
	3 дн.	7 дн.	28 дн.	90 дн.	180 дн.	365 дн.	3 дн.	7 дн.	28 дн.	90 дн.
Романцемент										
2	16	76	120	168,5	216	215	—	—	—	—
3	38	60	124	210	235	272,8	5,5	8,2	11,8	21,0
Портландцемент	250	322	460	588	673	762	—	—	—	—

В литературе имеются указания на то, что тонкость помола благоприятно сказывается на прочности портландцемента. По романцементу таких данных пока не имеется. Этот вопрос очень важно выяснить, в связи с тем, что Слоковский романцементный завод в настоящее время производит цемент грубого помола (остаток на сите 900 отв/см² — 15%, и 4900 отв/см² — 30%).

Образцы продукции для испытаний брались из коминора, на котором велся предварительный помол. Дальнейший помол производился в лабораторной фарфоровой шаровой мельнице. Время помола 2, 4, 8, 16 и 32 часа. Условия помола во всех случаях были строго одинаковы. Трудность проведения испытаний заключалась в том, что после помола в течение 4 часов материал начинал стиваться.

Рассматривая результаты исследований, помещенные в таблице 11, можно сделать следующее заключение.

Тонкость помола, как и следовало ожидать, увеличивает прочность. Оптимальное время помола 4 часа (при остатке на сите 900 отв/см² — 1,5%, а на сите 4900 отв/см² — 12%).

Цемент, полученный с применением вибромельниц, подвергся тем же испытаниям, что и цемент, полученный с применением шаровых мельниц.

Из табл. 12 видно, что тонкость помола увеличивает и прочность на сжатие через 7 дней в 2,1 раза, а через 28 дней — 2,3 раза.

В связи с большой тонкостью помола твердение романце-мента в первые 7 дней идет сравнительно быстро, после чего возрастание прочности является незначительным. Основная прочность романце-мента тонкого помола может быть получена уже по истечении периода в 7 дней.

Как показали испытания, прочность слоеского романце-мента с успехом может быть увеличена путем применения помола более тонкого, нежели применяемый в настоящее время.

Таблица 11

Влияние тонкости помола на технические свойства романце-мента текущей продукции завода (П. п. п. романце-мента 4,5%)

Свойства	Время дополнительного помола в часах					
	0	2	4	8	16	32
Нормальная густота	32,2	33,6	32,2	30,0	30,0	28
Сроки схватывания:						
начало	20'	20'	23'	17'	15'	15'
конец	1 ч. 15'	1 ч. 15'	2 ч. 15'	35'	1 ч. 15'	35'
Равномерность изменения объема:						
при кнп. в воде			неравномерное			
в парах воды			"			
Остаток на сите 900 отв. см ²	35,5	3	1,5	2	2	2
Остаток на сите 4900 отв. см ²	45,5	16	12	13	10,5	12,5
Сопротивление на сжатие в кг см ² 1:3:						
в возрасте 7 дней . . .	28	91,6	120	170,5	161,5	107
" " 28 "	29	115,5	151,5	116	116	139
Наращение прочности в % через 7 дней	100	327	428	690	576	382
Марка	50	100	150	100	100	100

Таблица 12

Влияние вибропомола на свойства романце-мента

Свойства	Продолжительность помола при частоте колебаний 3000 в мин. и амплитуде 3,1 мм			
	Заводская партия	5'	16'	15'
Нормальная густота	39	36,5	32	28,2
Сроки схватывания:				
начало	1 ч.	45'	25'	20'
конец	4 ч. 15'	3 ч.	2 ч.	1 ч. 30'

Свойства	Продолжительность помола при частоте колебаний 3000 в мин. и амплитуде 3,1 мм			
	Заводская партия	5'	10'	15'
Равномерность изменения объема		равномерное		
Тонкость помола:				
остаток на сите 900 отв./см ² . . .	23,8	21	19	17,4
„ „ „ 4900 „ . . .	18,8	18,1	20	21
Предел прочности на сжатие кг/см ² 1:3:				
через 3 дня в воздухе	55,1	—	—	115,3
„ 7 „ „ „	69,6	99	115	149,0
„ 28 „ „ „	125,6	144	163	207,7
Предел прочности на растяжение кг/см ² 1:3:				
через 7 дней в воздухе	8,7	—	—	11,1
„ 28 „ „ „	11,8	—	—	15,6
„ 28 „ в воде	10,5	—	—	18,7
Удельная поверхность см ² /г	4560	4610	4670	4730

г) Сравнение разработанных методов повышения качества романцемента

Как видно из вышеприведенных данных, прочность романцемента повышается различными видами CaSO₄ и другими добавками. Для того, чтобы получить романцемент повышенного качества в заводских условиях, нужно разработать правильный технологический режим с применением наиболее эффективных добавок.

Рассматривая результаты исследований, помещенные в таблице 13, можно сделать следующие заключения.

Данный образец обожженного доломитового мергеля после смачивания водой не был выдержан достаточно долгое время, в связи с чем как стандартный образец, так и образцы со следующими добавками: апатит, суперфосфат, барды, разные модификации гипса, не выдержали испытания на равномерность изменения объема.

Хорошие результаты дали комбинированные добавки: 8% гипса + 3—5% апатита, 8% гипса + 1—3% суперфосфата и 8% гипса + 0,1—0,3% барды, причем обнаруживается значительное улучшение равномерности изменения объема (выдержал испытание). Также ангидрит и 8% гипса без добавок и с добавками апатита, суперфосфата, барды — значительно удлиняют сроки схватывания.

Сравнение влияния разных добавок на технические свойства романцементов из клинкера, увлажненного 2 % воды

Добавки	ПГ	Сроки схватывания		Равномерность изменения объема в		Сопротивление на сжатие в кг/см ² 1 : 3 через		Марка	Наращение прочности в %
		начало	конец	парах	воде	7 дн.			
						7 дн.	28 дн.		
Без добавки	35	22'	1 ч. 40'	полное разруш.		49,5	157	150	100
1% анатит	35,1	35'	1 ч. 15'	" "		58,0	120	100	—
3% "	34,4	30'	1 ч.	" "		57	182	150	—
5% "	35	20'	40'	" "		73,5	204,5	200	130
1% суперфосфат	35,6	20'	1 ч. 30'	радиальн. трещ.		53	229	200	—
3% "	36	30'	1 ч. 35'	" "		60	226	200	143
0,1% барда	32	35'	1 ч.	полное разруш.		80	172	150	111
0,3% "	30,6	20'	30'	" "		63,5	76	50	—
5% гипс	35	35'	1 ч. 20'	" "		112,5	202,5	200	—
8% "	35	1 ч. 40'	3 ч. 40'	радиальн. трещ.		103,5	227	200	143
10% "	31,8	2 ч.	3 ч. 10'	сильно растреск.		73	151	150	—
12% "	32	2 ч.	3 ч.	радиальн. трещ.		122	229	200	—
1% полугидрат	35	15'	25'	полное разруш.		126	251	250	167
2% "	34	20'	45'	" "		126	233,5	200	—
3% "	35,8	1 ч. 25'	2 ч. 20'	сильно растреск.		76	213	200	—
5% ангидрит	34	40'	2 ч.	полное разруш.		153	215	200	—
8% "	34	1 ч. 30'	2 ч. 35'	радиальн. трещ.		149,5	301,5	300	192
10% "	34,2	1 ч. 35'	3 ч. 15'	" "		61	144,0	200	—
8% гипса + 1% ангидрит	34	2 ч. 50'	3 ч. 45'	" "		121	202,5	200	—
" " + 3% "	33,2	2 ч. 30'	4 ч.	равномерное		122	236	200	144

Добавки	НГ	Сроки схватывания		Равномерность изменения объема в		Сопротивление на сжатие в кг/см ² 1 : 3 через		Марка	Нарастание прочности в %
		начало	конец	нараж	воде	7 дн.	28 дн.		
.. .. +5% ангидрит	33,8	3 ч.	7 ч.	равномерно		118	195	150	—
.. .. +1% суперфосфат	34	3 ч.	5 ч.	..		114	228	200	143
.. .. +3% ..	33,8	1 ч.	5 ч. 15'	..		93	188	150	—
.. .. +0,1% барда	33,4	3 ч. 50'	5 ч. 15'	..		90,5	162	150	—
.. .. +0,3% ..	31,6	2 ч. 15'	5 ч.	..		146	222	200	142

Повышение прочности увлажненного клинкера достигается добавками 8% необожженного гипса, 3% суперфосфата, 8% необожженного гипса + 3% апатита, 8% необожженного гипса + 1% суперфосфата, 8% необожженного гипса + 0,3% барды $\approx 40\%$; более значительное нарастание прочности достигнуто добавками гипса обожженного при 160° (на 67%) и гипса обожженного при 800° (на 92%), при сравнении с эталонным образцом.

ВЫВОДЫ

1. На Слэкском заводе романцемента в производственных условиях еще раз подтвердилась правильность выводов и целесообразность способов, предложенных лабораторией Химии силикатов Института Химии АН Латвийской ССР, для повышения качества доломитового романцемента. Так, оправдали себя методы: увлажнения 1-2% водой, использования добавки 8% гипса, суперфосфата и сульфитно-спиртовой барды.

2. Прочность раствора доломитового романцемента кроме гипса еще значительно повышают (до 40%) оптимальные добавки суперфосфата - 3%, апатита - 5% и комбинированные добавки: 8% гипса + 3% апатита, 8% гипса + 1% суперфосфата, 8% гипса + 0,3% барды.

3. Самое эффективное увеличение прочности (марка 300) достигнуто введением в качестве добавки 8% ангидрита. Эта добавка увеличила прочность испытанной партии доломитового романцемента на 90% и, следовательно, может быть рекомендована для применения на Слэкском романцементном заводе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Э. Гофман, А. Я. Вайвад, К. П. Карлсон, Доломитовый романцемент. Изв. АН Латв. ССР, 1955, № 3, 117-32.
2. Б. Э. Гофман, А. Я. Вайвад, К. П. Карлсон, Доломитовый романцемент повышенного качества. Изв. АН Латв. ССР, 1956, № 4, 120-38.
3. Б. Э. Гофман, А. Я. Вайвад, К. П. Карлсон, Влияние добавки гипса на свойства магnezиальных вяжущих веществ. Изв. АН Латв. ССР, 1955, № 11, 139-46.
4. J. Eidiuks, A. Vaiduds, A. Mjagkova, Vietējo dolomitmerģeļu un kaļķu merģeļu noderīgums romancementa ražošanā. LPSR ZA Vēstis, 1950, Nr. 12, 147-162.
5. E. Rozenšteins, Dolomitu romancements un hidrauliskais dolomīts. L. U. Raksti, Ķīmijas fak. serija, II - 2, 1931.
6. M. Glasenapp, Über den Chemismus der Erhärtung dolomitischer Romancemente etc., Zement, 1922, Nr. 45-49.
7. А. И. Милюградская, Процессы происходящие при обжиге магnezиальных мергелей и при твердении доломитцементa. Автореферат, АН Узбекской ССР, Институт химии, 1956.

8. Я. И. Соколов, М. С. Куроцапов, Опыты по получению доломитового цемента из местного сырья. Сборник работ по местным строительным материалам, Вып. 2, 1917, 5-22.
9. Ю. П. Бутт, В. В. Мышляева, Доломитизированный цемент повышенной прочности. Местные строительные материалы, М., РСФСР, 1947, вып. 1, 20-28.
10. Г. В. Галкина, Влияние кирпичного боя на свойства доломитцемента. Труды Узб. филиала АН СССР, Серия химии, вып. 7, 22-35, 1942.
11. П. С. Философов, Местные доломитовые вяжущие вещества. Стройиздат, 1946.
12. Э. Ж. Фрейденфельд, Влияние поверхностно-активных добавок на помол и свойства ромашцемента. Ученые записки Латв. Государственного университета, IX. Хим. фак., III, 151-8 (1956).
13. H. Kühl, Zement, 1930, Nr. 34.
14. A. Ch. Vornazos, Über eigenartige Magnesiacement mit Hydroxylgelen. Angew. Chem., 53, Nr. 13—14, 136. (1940).
15. J. Eidiuks, E. Birzniece, Apdedzītaā ģipša īpašību maiņa ilgāka uzglabāšana dažādos apstākļos. Latv. PSR ZA Ģeol. u. Ģeogr. inst. raksti 1947, 265- 266.

Ю. Эйдук и И. Гросвилд

РАЗВИТИЕ ПРОИЗВОДСТВА ДОЛОМИТОВОГО РОМАН- ЦЕМЕНТА В РОССИИ И НА ТЕРРИТОРИИ ЛАТВИЙСКОЙ ССР

1. ПОНЯТИЕ «РОМАНЦЕМЕНТ» И РАЗВИТИЕ ЕГО ПРОИЗВОДСТВА В РОССИИ

Слово «цемент» происходит от латинского слова «саетментум», что обозначает стену, построенную из природного обтесанного камня. Благодаря ошибке в переводе было введено слово цемент (сiment) со значением вяжущего вещества, твердеющего под водой (63).

В России этот термин появился в начале XVIII века и под ним понимали известково-цемяночную смесь, а в начале XIX века цементом иногда называли (Севергин) обожженную и растертую глину. Правильная терминология была установлена лишь через несколько лет в Урочном Положении на строительные работы (1843), где смесь известкового теста с песком именуется «раствором», а слово цемент отнесено к романскому и другим способным к самостоятельному твердению с водой вяжущим (55).

Как гидравлическая известь, так и романцемент являются одним из первых гидравлических вяжущих веществ. Название «романцемент» происходит от названия «Рима» (Рим), где древние римляне уже умели приготовлять простейшие гидравлические вяжущие вещества из смеси извести и вулканического пепла (пуццолана).

Известковый романцемент, который получают при тонком помоле обожженного известкового мергеля при 900—1200°, впервые получил англичанин Паркер. В 1796 году он запатентовал способ получения цемента из глиносодержащего известняка, месторождения которого имеются на берегах реки Темзы и на побережье пролива Ла-Манш. Это вяжущее вещество Паркер назвал романцементом (75).

Приоритет в открытии доломитового романцемента принадлежит русским ученым и практикам.

Доломитовый романцемент, изготавливаемый из доломитовых мергелей, путем обжига при 800—900° с последующим тонким помолом получаемого продукта, в России появился свыше ста лет тому назад.

Уже в 1807 г. В. М. Севергин (1765—1826) описывает в технологическом журнале свойства водостойкого продукта обжига мергелей, неспособного гаситься, а превращаемого в порошок измельчением и обладающего гидравлическими свойствами.

Профессор Шарлевиль в 1822 г. в статье «Трактат об искусстве изготовлять хорошие строительные растворы» описывает производство негасящегося водой настоящего природного цемента, получаемого путем обжига естественного материала, состоящего из смеси известняка и глины (7, 56).

Успешное развитие теории гидравлических вяжущих веществ в начале XIX веков (Севергин, Шарлевиль, Челнев) вызвало прогресс в производстве роман- и портланд-цементов.

Первый завод романцемента, по официальным данным, в 1848 году построил военный инженер П. Е. Роше на правом берегу Невы в Усть-Ижоре в 25 верстах от Петербурга.

Сырьем в начале служили тосненские известняки, содержащие глину (8—10%), а потом, с 1899 года, волховские мергели с содержанием глинистых веществ 16—25%.

На своем заводе П. Е. Роше проводил обжиг при низких температурах. Содержание CO_2 в обожженном продукте доходило до 19 и более процентов. Цемент выпускали в мешках весом 96 кг (28).

Химический состав цемента Роше показан в таблице 1 (53).

Таблица 1
Химический состав романцемента завода Роше в %

Составные части	%
Л. п. п.	32,3
CaO	36,40
MgO	10,30
SiO_2	11,00
Fe_2O_3	9,60
SO_3	0,2
Сумма	99,80

Качество цемента Роше по тому времени было настолько высоким, что при выполнении строительных работ в Кропштадте он конкурировал с привозным английским портланд-цементом.

Производительность этого завода достигала 20—25 тыс. т цемента в год. Завод существовал несколько десятилетий, но затем прекратил производство (53).

Годом позже, в 1849 году, начал действовать завод Филатова в Подольске (близ Можвы). Этот завод использовал доломитовые мергели и выпускал около 15 тыс. т цемента и романцемент в год (53).

Недалеко от Петербурга в 1852 г. был основан еще один завод Поля, в селе Заборы, а около 1860 г. завод в Говшиных (27, 53).

В последующие 20—30 лет производство романцементов расширяется: начинает работать ряд предприятий в Прибалтике (К. Шмидта в Риге, Порт-Кууда в Эстонии) и в подмосковье (Волганова, Шапошникова, Чернакова и Толупова). В качестве добавок завод Волганова использовал 15% зола угля Московского района (73). Производительность одесских заводов достигала 60—80 тыс. т цемента в год. Заводы пользовались почти исключительно магнезиальными мергелями. Поэтому содержание окиси магния в готовом продукте доходило до 18—22%.

В 1913 г. в стране насчитывалось 16 заводов романцементов, большая часть которых размещалась в Подольске и в Рижском районе.

Романцемент нашел широкое применение в жилищном строительстве в Москве и Риге (56).

Развитие технологии романцементов в России связано с именами двух крупнейших деятелей русской цементной науки: А. Р. Шуляченко (1841—1903) и Н. А. Белелюбского (1845—1922).

Шуляченко показал, что магнезиальный романцемент требует более сильного обжига (27). Он объяснил, почему высокое содержание окиси магния в романцементе не является вредным (MgO , обожженная при температуре близкой к температуре диссоциации $MgCO_3$, не вызывает неустойчивости объема).

Профессор Н. А. Белелюбский — виднейший специалист в области изучения и испытания строительных материалов, был активным деятелем и по выработке технических условий на романцемент. Он имел тесные связи с производителями цемента Латвии (1, 2, 3, 4, 5).

Большую роль в развитии романцементной промышленности сыграли также съезды научных и практических деятелей по цементному делу.

2. ПРОИЗВОДСТВО ДОЛОМИТОВОГО РОМАНЦЕМЕНТА В ЛАТВИИ ДО ПЕРВОЙ МИРОВОЙ ВОЙНЫ

Начало производства доломитового романцемента в Латвии относится к 60-м годам 19-го века.

В 1860 году рижский коммерсант К. Шмидт, ввозивший портландцемент из Англии, пригласил из Германии, из Штеттина, специалистов для организации производства портландцемента в Торнякалнс. При этом имевшийся на берегах Даугавы доломитовый мергель был ошибочно принят за известковый мергель, вследствие чего предприятие не имело успеха и завод был закрыт.

Несмотря на эту первую неудачу, в Риге вскоре было организовано производство цемента. Произведя, по указаниям профессора Юрьевского университета Шмидта, исследование глиносодержащих доломитов на берегах Даугавы, В. Ливен в 1865 году установил, что, если доломит содержит свыше 15% глины, то из него можно получить гидравлическое вяжущее вещество. Поэтому в 1866 году в Подраге на левом берегу Даугавы К. Шмидт построил Рижский цементный завод (15, 64) — рис. 1, 2.

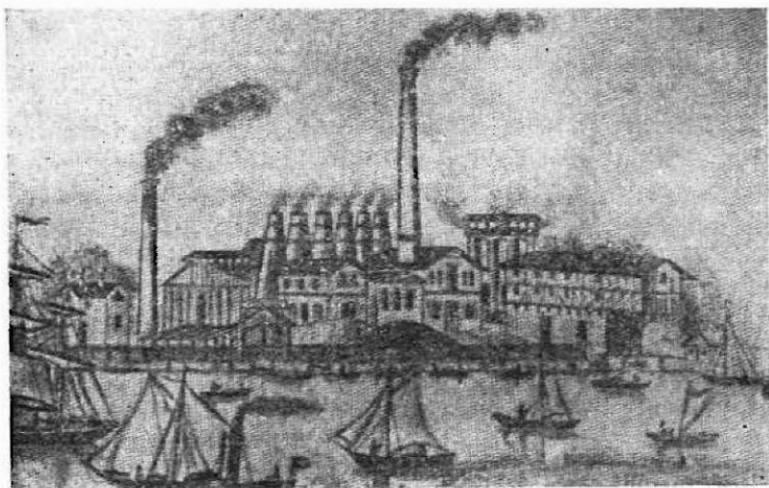


Рис. 1. Рижский цементный завод в 1870 году.

Когда завод начал работать, оказалось, что исходный материал непригоден для производства портландцемента. Тогда доломитовый мергель был использован для производства доломитового романцемента, который был известен под названием «рижский цемент» (64).

По имеющимся сведениям в 1883 году доломитовый мергель добывался на берегах Даугавы и транспортировался по реке в Ригу. Сырье обжигалось в 3-ти шахтных переосыпных печах и полученный материал дробился с помощью бегунов, просеивался в цилиндрических ситах, а затем размалывался 2-мя жерновами (72).

Первоначально рижский цемент мало употреблялся, так как его считали малощелочным, но с течением времени потребление его возросло. Производство романцемента расширялось, а его продажная цена снижалась — табл. 2 (64).

Рижский доломитовый романцемент по сравнению с романцементом Подмоскowsья содержал больше MgO и R₂O₃, но меньше CaO — табл. 3. Его прочность превосходила прочность цемента Щуровского завода — табл. 4 (53).

Сравнительные данные о романцементе, извести и портландцементе даны в табл. 5.

Таблица 2

Рост производства доломитового романцемента на Рижском цементном заводе до 1-й мировой войны

Год	Число мешков или бочек	Количество в т	Цена одной бочки в дореволюционных рублях
1868	2000 бочек	220	2,25
1872	21380 бочек	2350	—
1881	22427 бочек	2470	1,80
1897	70000 бочек	8470	—
1908	156307 мешков	14800	—
1913	200000 мешков	19000	1,00

Таблица 3

Химический состав в % Рижского, щуровского и подольского романцементов

Составные части	Романцемент				
	Рижский		Щуровский (53)	Подольский (53)	
	1 (60)	2 (53)		1	2
П. п. п.	—	—	15,1	16,4	22,45
CO ₂	16,9	10,70	—	—	—
CaO	33	36,74	37,02	40,15	40,56
MgO	22,38	22,26	19,1	18,19	21,85
SiO ₂	17,7	14,72	16,42	16,16	9,09
Al ₂ O ₃	6,4	8,56	7	—	—
Fe ₂ O ₃	2,05	2,70	1,90	6,84	4,66
SO ₃	—	—	1,51	2,24	0,99
Сумма			98,05	100,48	99,60

Таблица 4

Прочность рижского и подмосковных романцементов состава 1:3 после хранения в течение 2-х дней во влажном воздухе, а затем в течение 28-ти дней в воде (53)

Наименование цемента	Предел прочности в кг/см ²	
	на сжатие	на растяжение
Щуровский	16,86	4,47
Рижский	31,50	5,73

Таблица 5

Предел прочности рижского романцементов по сравнению с порландцементом и известью при хранении на воздухе (60)

Наименование вяжущих веществ	Состав раствора	Предел прочности на сжатие кг/см ² через						
		1	2	4	13	26	52	104 дней
Известь	1:2	4	4	6	10	16	24	64
Романцемент	1:3	12	20	28	28	32	58	80
"	1:4	8	14	18	20	24	40	52
"	1:5	4	8	12	12	16	28	32
Порландцемент	1:3	112	142	150	185	232	260	340

В начале 20 века, с расширением строительства в городе Риге, начали работать также заводы в т. Слоке и в районе острова Доле.

Использование слокского доломитового мергеля началось с 1901 года, когда Рижский цементный завод построил в Слоке цементный завод. В этот период доломитовый мергель транспортировался баржами в Ригу. До этого Рижский цементный завод добывал доломитовый мергель в карьерах внешнего Саулкалнского известкового завода. В 1907 г. в Слоке основан второй завод -- теперешний Слокский романцементный завод (73).

Для увеличения сроков схватывания слокский обожженный доломитовый мергель увлажнялся 3% добавкой воды и выдерживался на складах в течение 1--2 месяцев. К обожженному доломитовому мергелю прибавлялось 2--3% гипса из карьера Павасары, находившегося в 3 километрах от завода. Начало сроков схватывания слокского романцементов было от 30 минут до 3 часов.

В районе Дольского острова работал Марушский романцементный завод, который находился на правом берегу Даугавы возле станции Румбула. В 1914 году на острове Доле был построен Анушский романцементный завод, который не успел начать работу и в дальнейшем был разрушен (73, 75).

Так, до 1-й мировой войны, когда еще не были обнаружены на территории Латвийской ССР известняки для портландцемента, производство доломитового романцемента превышало производство портландцемента. В Рижском районе работали 4 завода романцемента: 2 в городе Слока, 1 в г. Риге и 1 в Марушке у Даугавы. Эти заводы производили более 50000 тонн романцемента в год (75) — табл. 6.

Таблица 6

Производство доломитового романцемента в Латвии по сравнению с производством портландцемента до 1-й мировой войны

Наименование заводов	Число печей	Романцемент в т 1913 год	Портландцемент, т	
			1910 г.	1914 г.
Рижский цементный завод в Риге	5	19000	47000	44000
Рижский цементный завод в Слоке	8	14400		
Рижский завод общества на паях в Слоке (нынешний Слокский цемзавод)	8	19000		
Марушский цементный завод	3	нет данных		
Анушский цементный завод	4	—		
Сумма		52400	47000	44000

3. ПРОИЗВОДСТВО РОМАНЦЕМЕНТА В ЛАТВИИ ДО ОТЕЧЕСТВЕННОЙ ВОЙНЫ

После 1-й мировой войны теперешний Слокский романцементный завод возобновил производство в 1921 году, но уже в 1925 году завод был законсервирован — рис. 2. Также и

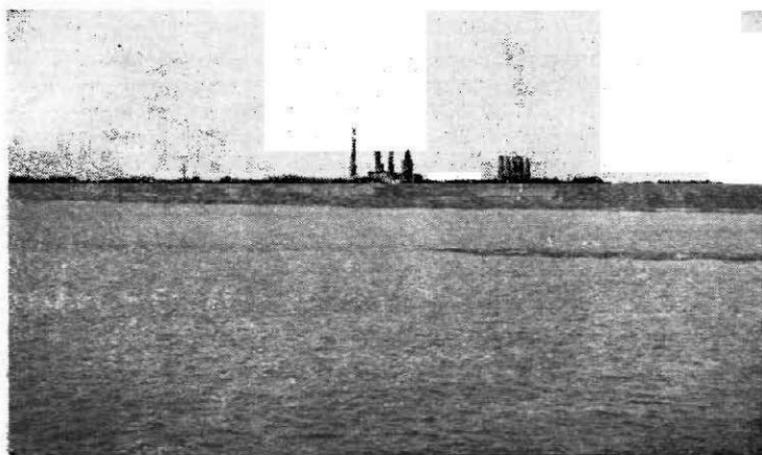


Рис. 2. Рижский цементный завод в 1905 году.

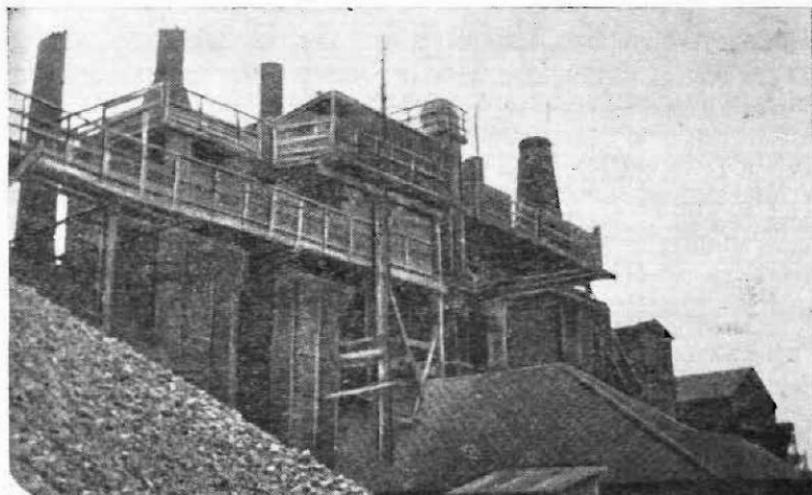


Рис. 3 Пересыпные шахтные печи Рижского романцементного завода в 1934 году.

Марушский романцементный завод, возобновивший производство в 1927 году, проработал весьма недолгое время (75).

Рижский романцементный завод — рис. 3 выпускал от 4 до 11000 тонн романцементов в год — табл. 7. Во время оккупации в 1942 г. завод был закрыт.

Местные заводы обжигали доломитовый мергель в шахтных пересыпных печах при температуре в 800° — 900° (73). В Слоке и в Марушке обожженный доломитовый мергель увлажнялся 3% воды и хранился в складах с хорошей циркуляцией воз-

Таблица 7

Производство доломитового романцементов по сравнению с производством портландцементов в буржуазной Латвии

Годы	Портланд-цемент, т	Романцемент, т		
		Рига	Слова	Марушка
1921	1000	—	—	—
1925	15800	—	2000	—
1927	14900	4000	—	2200
1930	63300	—	—	—
1932	47700	2600	—	—
1933	49400	3600	—	—
1934	66600	4400	—	—
1935	68000	7000	—	—
1936	95000	5000	—	—
1937	111000	8000	—	—
1938	147000	7000	—	—

Характерные показатели рижского доломитового романцемента в разные периоды

Определенные составные части и свойства	27/III 1937		27/IV 3/V 1937		27/II 1938		16-21 III 1936		15-17/IV 1938		14-20/IV 1940		7-12/IV 1941	
1. Доломитовый мергель														
П. п. п.	36,78	39,56	38,99	39,12	39,42	40,72	39,14							
Нераств. остаток в HCl			—			13,04	14,62							
SiO ₂			13,36			10,26	12,8							
CaO			25,50			26,12	25,18							
MgO			16,68			18,82	17,43							
H ₂ O ₃			4,78			3,47	4,23							
2. Доломитовый романцемент														
П. п. п.	14,94	18,52	9,7	7,93	11,79	17,49	17,48							
CO ₂	11,88	12,2				—	—							
Нераств. остаток в HCl	8,23	8,77				15,72	10,68							
SiO ₂	15,6	15,46	20,66			16,32	16,32							
CaO	36,76	35,92	37,94			31,5	32,92							
MgO	23,87	21,53	23,42			23,57	24,57							
Fe ₂ O ₃	2,05	2,24	1,92											
Al ₂ O ₃	4,77	4,27	4,55			7,75	6,33							
SO ₃	1,21	1,41	1,31			1,19	0,96							
3. Технические свойства														
Расходы угля в %	12,87	12,76	10,68	10,96	10,0	15,3	14,5							
Добавка гипса в %	3	3	3	3	3	3	3							
Остаток на сите 4900 ств. см ²	11,4	9,8	16	7,1	9,7	6,5	7,7							
H. Г.						37,4	38,2							
Сроки схватывания														
начало	36'	15'	14'	6'	4'	11'	6'							
конец	76'	30'	72'	8'	9'	31'	13'							
Равномерность изменения объема														
	равн.	равн.	равн.	равн.	равн.	равн.	равн.							
Предел прочности на сжатие кг/см ² , во влажной среде 1:5														
через 7 дней	16		15,3	14,3	14,3	21,1	12,9							
„ 28 „	45		34,7	37,4	28,2	41,9								
Предел прочности на растяжение кг/см ² , во влажной среде, 1:5														
через 7 дней	4	6,8	3	2,7	4,2	3	3,8							
„ 28 дней	7,7	8,8	8	6,1	5,7	4,5	3,3							

духа. В Риге по рекомендации профессора Розенштейна не проводилось увлажнение и выдерживание в складе, так как это не улучшает, по его мнению, свойства романцементов и только удлиняет сроки схватывания.

В Слоке и Риге обожженный доломитовый мергель разма-

ливался в коминорах и в однокамерных трубчатых мельницах (производительность 3 т/час), а в Марушке — в коминоре с воздушной сепарацией (производительность 1 т/час).

До 1930 года рижский романцемент вынуждался в соответствии с техническими условиями бывшего Министерства путей сообщения дореволюционной России, а затем в соответствии с техническими условиями Латвийских железных дорог Министерства путей сообщений (79).

Завод для романцемента использовал саулкальский доломитовый мергель и саласпилский гипсовый камень.

Технические свойства и химический состав рижского доломитового романцемента показаны в табл. 8 и 9.

Таблица 9

Пределы колебания свойств рижского романцемента в период 1931—1941 г.г.

Наименование свойства	Государственные технические условия кентации романцемента 1932 (79)	Рижский доломитовый романцемент
1. $\text{SiO}_2\%$	макс. 2,5	0,96—1,41
2. Сроки схватывания начало (быстро схватывающиеся) (нормально схватывающиеся) конец	3—15' мин. 15' —	3—36' 8'—2 ч.
3. Равномерность изменения объема — 1 день во влажн. воздухе — 6 дней в воде	равн.	равн.
4. Тонкость помола: остаток на сите 900 отв.см ² остаток на сите 4900 отв.см ²	макс. 5% „ 25%	0,8—4,8 7,1—11,4
5. Предел прочности на сжатие кг см ² 1 : 5 1 день во влажн. воздухе — 6 дн. в воде 1 день во влажн. воздухе + 27 дн. в воде через 7 дней через 28 дней	мин. 12 мин. 35	12,9—21,1 28,2—45
6. Предел прочности на растяжение кг см ² 1 : 5 через 7 дней через 28 дней	мин. 3 мин. 7	2,7—6,8 3,3—8

До 1-й мировой войны рижский романцемент использовался в Латвии на следующих важнейших стройках (76):

1. Рижский строительный техникум (бывший рижский главный почтамт).

2. Главное управление милиции города Риги.

3. Рижская электростанция.

4. Центральный совет профсоюзоз.

5. Химический факультет ЛГУ.
6. Рижский центральный колхозный рынок.
7. Елгавский, Крустпилсский и Лиелайский сахарные заводы.
8. Рижский главный универмаг.
9. Много жилых домов в городе Риге.

Из исследователей романцемента можно отметить следующих: Глазенапа (65), Розенштейна (73) и Трамдаха (77).

Глазенапп указывает, что твердение доломитового романцемента объясняется главным образом гидратацией MgO с последующей кристаллизацией образовавшейся аморфной гидроксиды магния.

Розенштейн считает, что по одному только химическому составу невозможно судить о пригодности исходных материалов для производства романцемента, но что также очень важной является равномерность распределения глины в доломите. Он отмечает, что оптимальной температурой обжига в лабораторных условиях является $800-900^{\circ}$ и добавка 5% гипса улучшает свойства романцемента.

Трамдах разработал детальные указания о способах применения доломитового романцемента в строительстве.

4. ПРОИЗВОДСТВО ДОЛОМИТОВОГО РОМАНЦЕМЕНТА ПОСЛЕ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ ВОЙНЫ В СОВЕТСКОЙ ЛАТВИИ И ДРУГИХ РЕСПУБЛИКАХ

Несмотря на значительные залежи доломитовых мергелей, доломитовый романцемент в Советском Союзе за последние 40 лет мало распространен. Основной причиной этого является недостаточная изученность технологии доломитового романцемента и роли оксиды магния при его твердении. Лишь в последнее время (1947-1957) улучшение доломитового романцемента стало несколько больше занимать внимание исследователей, так опубликованы обстоятельные работы Института Химии АН Латв. ССР, Института Химии АН Узбекской ССР, Киевского политехнического института и др.

По имеющимся сведениям к настоящему времени в СССР доломитовый романцемент производится лишь в Латвийской и Узбекской ССР.

В Узбекистане в течение ряда лет производится доломитовый романцемент из магнезиальных мергелей Кувасайского месторождения.

В условиях влажного хранения доломитовый романцемент обнаруживает через 28 дней твердения прочность до 200 кг/см^2 . В г. Ташкенте работает завод новых строительных материалов, который выпускает доломитовый романцемент. В качестве добавок завод использует 3% гипса (39).

Состав и свойства исследованных доломитовых и известковых мергелей

Определенные составные части и свойства	Доломитовые мергели			Известковый мергель IV (Брединь)
	I Саул-казне	II Марушка	III Слока	
1. П. п. п.	35,18	35,88—39,21	37,44—39,71	34,24—36,14
CO ₂	35,8	34,5—38,8	36—38,3	33,5—35,8
Нераств. часть в HCl	13,92	10,46—18,4	11,02—13,9	14,28—16,49
Раств. часть в HCl				
SiO ₂ раствор. в HCl . . .	2,91	2,26—2,90	2,69—3,20	2,42—3,13
раствор. в Na ₂ CO ₃	0,67	0,89—0,91		
Fe ₂ O ₃	1,27	1,34—1,44	1,04—1,34	0,94—1,24
Al ₂ O ₃	3,29	1,57—1,83	1,33—1,60	2,62—2,56
CaO	24,67	22,98—26,49	24,52—26,31	40,55—42,80
MgO	17,15	15,68—17,20	16,64—17,63	1,62—1,91
SO ₃	—	—	1,81—1,90	—
Нм	1,89	1,55—2,54	1,96—2,73	1,73—2,22
2. Обожженный мергель (Оптимальная температура обжига)	800—850°	750—850°	750—850°	1000—1100°
П. п. п.	4,54	3,82—17,75	1,34—12,44	—
CO ₂	4,5	3,3—17,2	0,9—12,1	—
Нераств. часть в HCl	5,30	7,04—15,26	0,72—8,67	1,28—2,56
Раств. часть в HCl				
SiO ₂ раствор. в HCl . . .	11,02	7,8—11,01	3,8—9,10	10,84—11,94
раствор. в Na ₂ CO ₃ . .	10,42		4,56—6,78	8—11,88
Fe ₂ O ₃	1,92	1,19—2,06	2,33—4,37	2,50—3,46
Al ₂ O ₃	4,05	3,52—6,10	2,60—3,17	4,9—5,66
CaO	37,25	33,43—40,44	39,85—46,55	60,95—67,1
MgO	25,20	22,10—26,38	26,76—30,52	2,66—3,18
SO ₃	—	—	2,67—3,12	—
3. Технические свойства				
П. Г.	56	36,5—49	48—56	63,5—65,2
Сроки схватывания:				
начало	6'	2'—2 ч. 30'	3'—1 ч. 30'	3'—9'
конец	37'	4'—12 ч.	4'—5 ч. 50'	13'—1 ч. 30'
Предел прочности на растяжение кг/см ² (1 : 3)				
а) без добавки				
через 7 дней	2	1,1—7,5	3,4—4,5	2,1—2,8
через 28 дней . . .	3,4	2,5—10,1	4,2—7,5	3,7—7,6
б) с 5% добавкой гипса				
через 7 дней	3,3	3,2—7,1	3,7—7,3	3,4—5,0
через 28 дней . . .	3,4	3,8—9,4	4,8—9,2	6,7—8,4
Равномерность изменения объема без добавки . .	пер.	неравн.	неравн.	равн.
с добавками гипса 5%	равн.	равн.	равн.	равн.

В Латвийской ССР после Отечественной войны с целью скорого восстановления народного хозяйства и увеличения производства цемента Институт Химии Академии Наук Латвийской ССР провел большую работу по исследованию Саулкальских (I), Марушских (II), Слокских (III) доломитовых мергелей Рижского района и Броцекского известкового мергеля с тем, чтобы определить их пригодность для производства романце-мента (62). Важнейшие результаты этих исследований показаны в табл. 10.

В 1949 году как первый возобновил производство цемента Марушский романцементный завод. Так как указания Института Химии А. Н. Латв. ССР по ведению технологического режима заводом и вышестоящей организацией (Государственный Союзный строительный трест № 21) не были приняты во внимание — не удалось получить стандартную продукцию, и с 1950 г. Марушский завод романце-мента был законсервирован.

Для увеличения выпуска цемента в 1950 г. был восстановлен Слокский романцементный завод — рис. 4 на базе старого оборудования (8 пересыпных печей, коминор, трубная мельница).



Рис. 4. Слокский романцементный завод в 1951 году.

В связи с потребностями строительства выпуск цемента на Слокском заводе быстро возрастал. Выпуск цемента по сравнению с 1951 годом к 1956 году почти утроился.

Рост выпуска цемента Слокским заводом представлен в табл. 11.

Выработка на одного рабочего возросла с 16,5 тысяч рублей в год в 1951 году до 73,4 тысячи рублей в 1956 году, а число рабочих уменьшилось на 20 процентов. Себестоимость одной тонны романцемента снизилась с 215 рублей в 1951 году до 121 рубля в 1956 году.

Таблица II

Рост выпуска цемента на Слокском романцементном заводе

Годы	% по отношению к 1951 г.
1951	100
1952	146
1953	203
1954	250
1955	280
1956	294
1957 (план)	300

В течение нескольких лет на Слокском заводе достигнут большой технический прогресс.

Добыча доломитового мергеля полностью механизирована. Лопаты, лом и вагонетки сменились экскаватором, бульдозером и самосвалом, а ручные кувалды дробилкой — рис. 5.

На 1 тонну романцемента в 1956 году расходовалось всего 145 кг условного топлива и 33,6 kWh электроэнергии.



Рис. 5. Карьер Слокского романцементного завода в 1954 г.

В 6-м пятилетии выпуск продукции на Слокеком романцементном заводе должен возрасти на 70%. Чтобы достигнуть этого, производится реконструкция завода.

Наряду с увеличением выпуска продукции идет и улучшение ее качества. В 1951 году, когда завод начал работать, строители крайне неохотно пользовались романцементом в связи с низкой прочностью и короткими сроками схватывания. Поэтому на Слокеком заводе при помощи Института Химии Академии Наук проведена значительная работа по улучшению технологии производства романцементов (10, 11, 12, 13).

Рентгенографические, термографические и химические исследования слокских доломитовых мергелей обожженных при 700—1000° показали, что доломитовый романцемент состоит главным образом из $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, MgO , малососновых алюминатов кальция ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$) и CaCO_3 .

При испытании эффективное увеличение прочности достигнуто введением двуводного сульфата кальция (8%), полуводного сульфата кальция (0,5—1%), суперфосфата, затворением романцементов, содержащего необожженный гипс, на гипсовой воде и использованием метода гелизации (9).

На основании проведенных исследований совместно с коллективом Слокекого завода (Гросвалд и др.) разработаны мероприятия по устранению недостатков романцементов. Удлинение сроков схватывания достигается увлажнением обожженного мергеля 1—2% воды. Неравномерности изменения объема при твердении устраняется магазинированием увлажненного мергеля в течение двух недель и последующим его помолом с оптимальной добавкой необожженного гипса.

Внедрение в производстве добавки гипса (8%) и стабилизация технологического режима в 1953 году полностью устранили марку 25 и 50 и повысили марку продукции до 150 (13, 24, 41, 68).

Слокекий романцемент отличается хорошим качеством, что подтверждают данные табл. 12.

Схема технологического процесса слокского доломитового романцементов дана на стр. 296 (10).

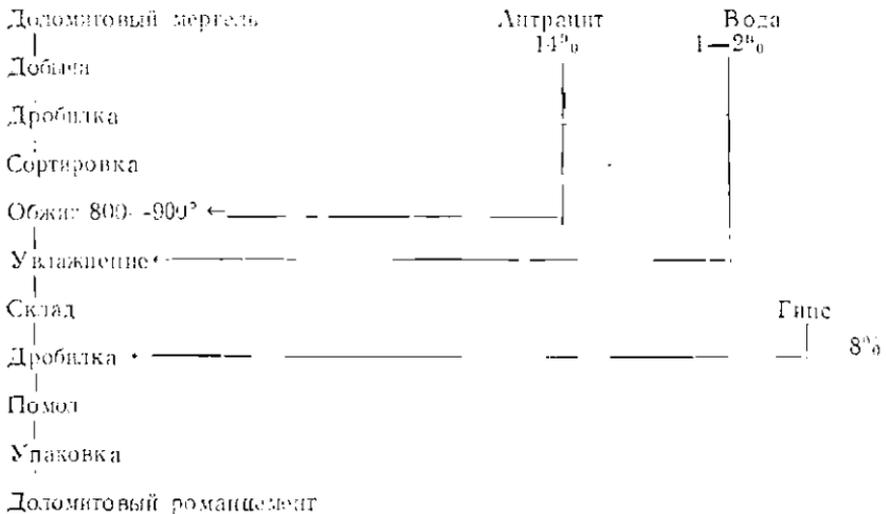
Добыча доломитового мергеля производится при механизированной добыче и погрузке породы в автосамосвалы экскаватором Э-505, с ковшем на 0,5 м³.

Автосамосвалы на заводе разгружают доломитовый мергель на эстакаду, откуда камень погружают в загрузочную щековую дробилку СМ-11 А. Раздробленный мергель в вагонетках (0,75 м³) при помощи лифта подается к загрузочным отвер-

Физико-механические свойства Слокского романцемента

Наименование определенных свойств	Требования		Свойства цемента
	ГОСТ 2512-44	ТУЗ-МП 2156-51	
1. Нормальная консистенция	—	—	32—35
2. Сроки схватывания	—	—	1'
начало	мин. 15'	—	15'—1 ч.
конец	макс. 24 ч.	—	45'—3 ч.
Равномерность изменения объема			
в воде	равн.	—	равн.
в парах	равн.	—	равн.
Тонкость помола в %			
остаток на сите 900 отв см ²	макс. 5	макс. 20	10—20
" " " 4900	макс. 25	макс. 40	20—40
Удельная поверхность см ² /г	—	—	3400—3500
Сопротивление при сжатии			
кг/см ² 1:3	—	—	30—50
через 3 дня	—	—	50—120
через 7 дней	мин. 10	мин. 75	100—200
через 28 дней	мин. 25	мин. 150	
Сопротивление при растяжении			
кг/см ² 1:3	—	—	6—12
через 7 дней	мин. 3	мин. 10	10—16
через 28 дней	—	—	100—150
Марка	мин. 25	150	

Схема технологического процесса Слокского доломитового романцемента



ствиям восьми цилиндрических шахтных пересыльных печей (высота 14 м, диаметр 2,15 м). В качестве топлива используют антрацит донецкого бассейна (марки АК).

При размере кусков дробленого доломитового мергеля 100–150 мм размер кусков антрацита бывает 25–50 мм, т. е. соотношение размеров кусков угля и мергеля составляет 2–6:1. Оптимальная температура сжигания доломитового мергеля 800–900°. В зависимости от тяги и съема продукции материал проходит через печь в течение 2–3 дней.

Съем клинкера осуществляется в нижней части печи, в которой смонтированы железные балки. На балках, образуя как бы колосниковую решетку, расположены железные стержни круглого сечения. При движении этих стержней обожженный доломитовый мергель проваливается сквозь зазоры решетки в вагонетки.

Так как при обжиге сырью часть его пережигается, то для предотвращения неравномерности изменения объема обожженный мергель увлажняется 1–2% воды и магазинируется в течение 1–2 недель на складе.

Со склада магазинированный материал подается вагонетками в цех и загружается в бункер щековой дробилки мощностью 6 т/ч.

Дробленый материал (30–50 мм) элеватором подается в бункер мельницы. Далее, с помощью тарельчатого питателя дробленый материал подается в коминер, где происходит предварительный помол материала до размера частицы менее 1 мм. Более крупные частицы задерживаются ситами коминера.

В целях повышения прочности и устранения неравномерности изменения объема романцемент при помале обожженного доломитового мергеля добавляется 6–10% гипса.

Из коминера крупно-размолотый материал элеватором подается в трубчатую мельницу для окончательного помола.

В области совершенствования применения романцементов в строительстве большую работу проделал Институт архитектуры и строительства ЛССР.

По исследованиям этого института, романцемент можно успешно применять в колхозном строительстве в бетонах марки до 100, а также в растворах: в городском строительстве, в бетонах марок 50 и 75, в кладочных и штукатурных растворах (24, 35, 69, 70).

Составы кладочных растворов в зависимости от марок растворов и вяжущих приведены в табл. 13.

Исследования Института Архитектуры ЛССР показали, что на базе романцементов возможно изготовление блоков для фунда-

Составы кладочных растворов

Марка цемента	Добавки	Марки растворов			
		4	10	25	50
А. Для кладки стен зданий и фундаментов в сухих условиях					
100	Известковое тесто	1:1,8:13	1:0,6:6	1:0,2:4	1:0:1,2
150		—	1:1,2:10	1:0,4:5	1:0:2,5
Б. Для кладки стен зданий и фундаментов во влажных условиях (романцемент: добавка: песок по объему)					
100	Известковое тесто	—	1:0,5:5	1:0:3	—
150		—	1:0,6:8	1:0,2:4	1:0:2

даментов, плит для полов накатка и всевозможных стеновых блоков (69, 70).

Добавка к романцементу портландцемента дает возможности экономично изготавливать бетоны и более высоких марок.

Очень эффективно автоклавирование изделий на романцементе. Их прочность в 2—4 раза превосходит прочность неавтоклавногo бетона (25, 29, 35).

В последние годы романцемент успешно применяется в строительстве промышленных, жилых и колхозных объектов, а также индивидуальными застройщиками.

С применением романцементa в городе Риге выстроены новые корпуса заводов радиотехники, велосипедного «Красная звезда» и фарфоро-фаянсового. Романцемент применялся также в строительстве крупнейших зданий республики: дома Академии Наук и Рижской гостиницы.

Особенно широко применяется романцемент в колхозном строительстве, которое ежегодно потребляет 30—50% продукции Слокаского романцементного завода.

Благодаря тому, что в Латвийской ССР почти в каждом колхозе легко достать местные материалы — опилки, в сельском строительстве применяют мало кирпича, а больше пользуются легкими бетонами на романцементе, или извести в качестве вяжущих веществ. Один квадратный метр кирпичной стены стоит 160 рублей, а квадратный метр опилочного бетона на романцементе только 35 рублей.

В Рижском, Приекульском, Аулском, Дабельском и Бауском районах много жилых и хозяйственных зданий в колхозах выстроено из опилочного бетона на романцементе — рис. 6.

В 1956 году в нескольких львоводческих районах Латвийской ССР вместо опилок была использована костра. Так в Краславском районе в колхозе имени Чкалова был построен из костробетона коровник.



Рис. 6. Дом из опилочного бетона в Слоке в 1957 г., с применением романцемента.

Особенно хорош романцемент для производства штукатурных работ. На штукатурке не конденсируется влага, такая штукатурка быстро высыхает, что дает возможность уже через 3—5 дней производить малярные работы. Из числа крупных построек, на которых была применена наружная штукатурка, содержащая романцемент, можно указать Тукумскую и Елгавскую средние школы, рижские, елгавские, даугавпилсские многоэтажные жилые дома.

Несмотря на то, что Слокский цементный завод ежегодно увеличивает выпуск продукции, си не в состоянии удовлетворять все заявки строителей.

Это диктует необходимость весьма значительного увеличения выпуска романцемента.

Романцемент имеет большое значение не только в Латвийской ССР, но и в других союзных республиках. В Латвийской ССР и ряде районов СССР имеются большие запасы доломитовых мергелей. Используя исследования Института Химии Академии Наук Латвийской ССР и производственный опыт Слокского цементного завода, можно на широкой основе организовать производство доломитового романцемента в этих районах, что даст нашим строителям хорошее и дешевое местное вяжущее — доломитовый романцемент.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. А. Белелюбский*, Цементы, Россия в конце XIX века, СПб 1900, 962-8.
2. *Н. А. Белелюбский*, Русские цементы. Цемент, его производство и применения 1903, № 12, 305-19. Приложение к журналу «Зодчий», 1903, № 52.
3. *Н. А. Белелюбский*, Сведения о производстве романцементов, шлаковых, смесварных и печаных цементов в России и о химическом составе этих цементов, Журнал мин. путей сообщения, 1901, 3, 170-2.
4. *Н. А. Белелюбский*, Растворы из смеси рижского и порландского цементов, Зодчий, 1883, 45-7.
5. *Н. А. Белелюбский*, Механическая лаборатория Института инженеров путей сообщения, Сборник VII, 1886.
6. *Ю. М. Бутт, В. П. Мышлягина*, Доломитизированный цемент повышенной прочности, Местные строительные материалы, МПСМ РСФСР, 1947, вып. 1, 20-22.
7. *Ю. М. Бутт*, Технология цемента и других вяжущих М., 1956, 8—10, 113—15.
8. *А. Я. Вайвад, Ю. Я. Эйдук и Б. Э. Гофман*, Вяжущие вещества из отходов гипсовых карьеров, АН Латв. ССР, Рига, 1953.
9. *Б. Э. Гофман*, Новые методы повышения качества доломитового романцементов, Автореферат кандидатской диссертации, Рига, 1953.
10. *Б. Э. Гофман, А. Я. Вайвад, К. П. Карлсон*, Регламент технологического процесса производства доломитового романцементов Словеского завода, Р 53.
11. *Б. Э. Гофман, А. Я. Вайвад, К. П. Карлсон*, Доломитовый романцемент, Изв. АН Латв. ССР, 1955, № 3.
12. *Б. Э. Гофман, А. Я. Вайвад, К. П. Карлсон*, Влияние добавки гипса на свойства магнезиальных вяжущих веществ, Изв. АН Латв. ССР, 1955, № 11.
13. *Б. Э. Гофман, А. Я. Вайвад, К. П. Карлсон*, Доломитовый романцемент повышенной качества Изв. АН Латв. ССР, 1956, № 4 120-38.
14. *Н. Я. Гросвальд*, Расширить производство романцементов, Строительная газета, 1957, № 88.
15. *М. Глазенап*, Начало цементного производства в Риге, Цемент, его производство и применение, 1911, № 7, 304-8.
16. *Г. В. Галкина*, Влияние кирпичного боя на свойства доломитцементов, Труды Узбекстанского филиала АН СССР, Серия VIII Химия, 7, 22-35, 1912.
17. Гипсовый романцемент, Бюллетень строит. техники, 1946, № 9-10, 33. Гипроцемент, Ленинград, Отечественная литература.
18. О цементах за 240 лет (1710—1950), Библиографический сборник, книги 1, 2, 3, 1950.
19. 25-летие цементного завода Роше, Инженерный журнал, 1873, № 9, ч. 2, 128—38.
20. *К. Дельнев*, Технология строительных материалов, 1911.
21. *Б. Ф. Журавлев, М. А. Абрамович*, Доломитовый цемент и перспективы организации его производства, Цемент, 1914, № 4, 3-5.
22. *З. Ф. Журавлев, В. Н. Пермиков*, О доломитовом цементе, Журн. прикл. химии, 16, 253-257 (1943).
23. *О. П. Зорин*, Романцемент из башкирских мергелей, Соц. хозяйство Башкирии, 1940, № 7-8, 52-8.
24. Институт Химии, архитектуры и строительства, Словеский завод,

- улучшений романцемент, Академия Наук Латв. ССР, Наука — производству, Рига, 1956.
25. Институт Архитектуры (под редакцией Куносс Г.). Временные технические указания по применению доломитового романцементов в строительных растворах, Мин. местн. и топл. пром. Латв. ССР, Словеский романцементный завод, Рига, 1954.
 26. Испытания рижского романцементов. Журнал путей сообщения, отдел техн. и I, кн. I, 1880, 175-82.
 27. М. Р. Иванов, В. П. Кульметев, О производстве романцементов, Горьковская область, 1938, № 3.
 28. М. Ф. Кизелов, Промышленность строительных материалов в Петербурге, Строительные материалы, Ленинград, 1937, 17.
 29. Г. Куносс, Б. Линденберг, Методы ускорения твердения и повышения прочности бетона на доломитовом романцементе, Изв. АН ДСР, 1955, № 8.
 30. П. П. Коваленко, Магнезиальные мергели месторождений Кауказ-района, Киргизской ССР, ученые записки Ростов на Дону, Госуд. Университет, 1947, т. VIII, Вып. 5, 99-109.
 31. А. Крупский, К 50-летию порцеландцементного дела в России, СИБ, Тип. Баянского, 1911.
 32. Климушкин, Повышение прочности романцементов, Подтавский Институт инженерно-сельхоз. строят., Строительная промышленность, 1954, № 10.
 33. В. М. Кульметев, Использование магнезиальных пород для производства вяжущих. Пром. стр. материалов 1941, № 4, 8-15.
 34. И. С. Каценопольский, Гидравлические цементы на местном сырье, Ташкент, АН Узб. ССР, 1949, 315-20.
 35. Б. Линденберг, А. Смирнов, Применение романцементов Словеского завода в кладочных растворах, Изв. АН Латв. ССР, 1954, № 3.
 36. Б. Линденберг, Автоклавный золобетон из отходов рижских электростанций, АН. Институт Архитектуры и строительства, Исследования по бетону и железобетону, Сборник статей 1, 1956.
 37. В. С. Лысин, Ю. Е. Корнилович, Романцемент из киевской спондиловой глинны, Изв. Киевского ордена Ленина политехнического института, 8, 290-92 (1949).
 38. В. С. Лысин, Ф. А. Барцевский, Получение гидравлического вяжущего из средне-днепровских мергелей, и сообщения о научно-исследовательской работе, Киевск. политехн. институт, 5, 31-33, 1946.
 39. Л. И. Милоградская, Получение трехкомпонентного цемента на базе Л-цемента, доломитцементов и порцеландцементов, Труды Узб. филиала Акад. Наук СССР, Серия 7, Химия, 1942, вып. 7, 3-21. Л. И. Милоградская, Процессы происходящие при обжиге магнезиальных мергелей и при твердении доломитцементов., Автореф. диссерт., Инст. Химии АН Узбекской ССР, 1956.
 40. П. П. Москальцов, Бетоны и строительные растворы, Строительные материалы Узбекистана, АН Узб. ССР, Ташкент, 1951.
 41. Новое в производстве и применении романцементов, Пресс-бюро Правды, Бюллетень № 49 для городских газет 25. V. 1955 г.
 42. С. Д. Окорочков, Вклады ученых Петербурга-Ленинграда в развитии химии и технологии вяжущих материалов, Ленинград, 1937, 144.
 43. В. М. Пермяков, В. Ф. Журавлев, О доломитовом цементе, Журн. прикл. химии 16, № 7-8, 253-257 (1943).
 44. Б. Протопов, К проблеме романцементов, Украинские силикаты, 1931, № 7, 203-11.

45. *И. Я. Покатиловская*, Получение романцемента из мергеля романчиков Северо-Кавказского края, Строительные материалы, 1937, № 12, 21—8.
46. Рижские портланд- и романцементные заводы К. Шмидта в Подераге близ Риги, Журн. Мин. путей сообщения, 22, кн. 5, ч. 4, 6—14 (1872).
47. *С. М. Рояк*, О качестве местных цементов. Цемент 1944, № 7-8, 6-9.
48. *С. Н. Рояк*, Местные гидравлические породы для производства вяжущих, Пром. стр. матер., 1941, № 4, 8-15.
49. *С. А. Столяров*, Производство романцемента, местн. строит. материалы, 1947, янв. 44-7.
50. *Я. А. Соколов, М. С. Куроцанов*, Опыты по получению доломитового цемента из местного сырья, Сборник работ по местн. строит. мат., 2, 5-22, 1947.
51. *А. Смирнов*, Увеличить производство романцемента, Советская Латвия, 1954, № 290.
52. Труды 8 съезда русских цементных техников и заводчиков 22, 23, и 24 марта 1902 г. в С-Петербурге, СПб, Тип. СПб Градоначальства, 1903.
53. *П. С. Философов*, Местные доломитовые вяжущие вещества, Стройиздат, 1946.
54. *П. С. Философов*, Доломитовые вяжущие низкого обжига, Бюллетень строит. техники, 1947, № 16, 14-5.
55. *Э. Ж. Фрейбенфельд*, Влияние поверхностно-активных добавок на помол и свойства романцемента. Ученые записки Латв. госуд. университета, IX, 1956, Хим. фак. III, 181-8.
56. *В. Н. Юнг*, Основы технологии вяжущих веществ, М., Промстройиздат, 1951.
57. *В. Н. Юнг, С. М. Рояк, Ю. П. Бутт*, Романцемент из искусственной сырьевой смеси. Цемент, 1944, № 9, 4-7.
58. *В. Н. Юнг, Ю. М. Бутт*, Местные вяжущие вещества повышенной прочности, Труды Моск. хим-технолог. института, вып. 13, 1948, 64-70.
59. *H. Beielubsky*, Russische Roman Zement Normen, Rigasche Industrie Zeitung, 1902, Nr. 9, 101-105.
60. *Th. Behrmann*, Mörtelprüfungen, Rigasche Industrie Zeitung, 1899, Nr. 9, 97, 1900, Nr. 19, 233.
61. *Böhme*, Resultate der Prüfung des Romanzementes der Gesellschaft der Zementfabrik und Mühle C. Schmidt von der Prüfungsstation für Materialien, Berlin, 1877.
62. *J. Eiduks, A. Vaicuds, A. Miagkova*, Vieteja dolomitmerģeļu un kaļķu merģeļu noderīgums romanцемента ražošanai, LPSR ZA Vēstis, 1950, Nr. 12.
63. *J. Eiduks*, Dažādi hidrauliskie cementi un to īpašības. Latv. farmaceitu žurnāls 1936, Nr. 7, 8, 9.
64. *M. Glasenapp*, Die Anfänge der Zementfabrikation in Riga, Rigasche Industrie Zeitung, 1910, Nr. 21, 321—323.
65. *M. Glasenapp*, Über den Chemismus der Erhärtung dolomitischer Romanzemente etc. Zement, 1922, Nr. 45—49.
66. *M. Glasenapp*, Die Thonwaaren und Zement-Industrie auf der allrussischer Kunst und Industrie Ausstellung zu Nischny Nowgorod 1896, Rigasche Industrie Zeitung, 1897, Nr. 15, 174-176.
67. *I. Grosvalds*, Tehniskais progress Slokas romanцемента fabrikā, Darba halss, 1956, Nr. 135.
68. *K. Karlsons*, Cements, Rīga, 1956.
69. *G. Kunoss, B. Lindenbergs, A. Smirnovs*, Romanцемента pielietošana lanku celtniecībā, 1954.
70. *B. Lindenbergs, G. Kunoss*, Slokas romanцемента betona stipriņa un betonmasas plastiskums, LPSR ZA Vēstis, 1955, Nr. 10.

71. V. Lieven, Die Anwendbarkeit der Dolomittone des Dünaufers zu Wassermörtel. Archiv für Naturkunde Liv-, Est- und Kurlands, I Serie, IV Band, 1866.
72. A. Pabst, Die Zementfabrik in Poderag, Rigasche Industrie Zeitung, 1883, Nr. 9/10, 108—110.
73. E. Rozenšteins, Dolomitu romāncements un hidrauliskais dolomīts, L. U. Raksti, Ķīmijas fakultātes sērija, II—2, 1931.
74. E. Rozenšteins, Iekšzemes portlandcimenta rūpniecības attīstība, 1931.
75. E. Rozenšteins, Cementa rūpniecība Latvija, Latviešu konversācijas vārdnīca, II sēj., 1928.
76. Rigas cementa fabrika C. Ch. Schmidt A.S, Romāncements, Rīga, 1932.
77. A. Tramduchs, Dažu būvniecība svarīgu romāncementa īpašību apgaismojums, Latvijas būvzinieņu biedrība, 1932.
78. A. Ch. Vournoz, Hydraulischer und weisser Magnesiumzement, Ztschr. f. anorg. und allg. Chemie, 200, 237—244 (1931).
79. Valsts vajadzībām lietojamā dolomitu romāncementa pārbaudes tehniskie noteikumi, Valdības Vēstnesis, 1932, Nr. 139.

Я. Страбинь

ХИМИЯ В РИЖСКОМ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ (1862—1918)

В 1862 году был создан Рижский Политехнический Институт — первое политехническое высшее учебное заведение в России, — который по мере развития приобретал все более видную роль в деле воспитания выюко квалифицированной технической интеллигенции не только для Прибалтики, но и для всей царской России, в том числе и для Польши.

Отличительной чертой этою ВУЗ'а был высокий уровень научно-исследовательской работы в области химии. Здесь родилось немало важных открытий и даже новых направлений науки, выросли видные ученые, которые впоследствии нередко уходили в другие университеты и страны, неся с собою научные традиции и направления. В настоящей статье мы пытались дать краткий обзор деятельности и достижений виднейших рижских химиков и местных школ, их взаимоотношений с другими центрами науки.

Сложные исторические условия Латвии создали своеобразный облик Рижского Политехнического Института, который определил место Риги в истории химии не только Прибалтики, но и России, Германии и Польши.

Рижский Политехникум был основан как частное заведение, которое содержалось местными властями и общественными организациями. Обучение первоначально велось на немецком языке, и преподавательский состав комплектовался преимущественно из прибалтийских или приезжих немцев.

Академик А. Е. Арбузов (1) справедливо подчеркнул некоторую обособленность Дерпта и Риги от русской химической общественности. Немецкий облик и тесное общение с Германией умаляли непосредственное значение этих центров для развития русской науки. Однако, как граждане российского государства, рижские химики знали русский язык, были знакомы с достижениями русской научной мысли и немало способствовали ее прославлению в Западную Европу. К тому же, на протяжении истории научные контакты с русскими центрами

становились все непосредственнее и усиливался приток русских студентов в Ригу, особенно после реорганизации Политехникума в государственный Политехнический Институт с русским языком обучения (1896).

В Риге получили образование и работали некоторые выдающиеся польские химики (Я. Завидский, М. Центнершвер, И. Мосьцицкий). Латыши же в научной жизни института заметной роли не играли, занимая лишь изредка скромные места субассистентов. В годы царского режима выходцам из латышского трудового народа получение высшего образования было связано с немалыми трудностями и жертвами. К тому же, местные немцы всемерно препятствовали зарождению латышской национальной интеллигенции в Риге, и — не случайно — большинство латышских ученых и инженеров в царское время сумело добиться положения лишь за пределами родины — в русских или зарубежных центрах, редкие же исключения (как Вальден, Свинне из химиков) не избежали опемечания. Тем не менее, Рижский Политехнический Институт в свое время воспитал большинство латышских химиков, которые уходили в практику, а позднее некоторые из них стали видными учеными.

ПЕРИОД ОРГАНИЗАЦИИ ХИМИЧЕСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ (1862—1881)

Химическое отделение было создано при основании училища, но первые два десятилетия существования не отмечены научными успехами, так как профессора были поглощены в основном организаторскими и педагогическими заботами.

Исключение представляет кратковременная (1864—1868) деятельность молодого профессора Аугуста Теплера (1836—1912). По своему призванию это был блестящий физик-экспериментатор, уже до прибытия в Ригу прославившийся изобретением воздушного насоса оригинальной конструкции (насос Теплера), который в свое время был распространенным предметом лабораторного обихода.

В Риге им был разработан известный метод полюс (Schlietenmethode), позволяющий наблюдать малейшие неоднородности в прозрачной среде, как оптические дефекты линз, конвекционные токи, диффузию жидкости у растущего кристалла и т. д. (1864). Здесь была создана и электрофорная машина Теплера — наиболее мощный до изобретения динамомашины источник электрического тока.

Теплер образовал в Риге первую временную химическую лабораторию и «опытную станцию» для проведения техниче-

ских анализов (1864). Однако заметного влияния на дальнейшее развитие химии в Риге он не оказал, так как за кратковременное пребывание не сумел создать на месте своей школы, а интересы его лежали исключительно в области физики.

В 1868 г. Теплер стал профессором физики в Граце, а позднее работал в Дрездене, пользуясь широкой известностью благодаря своим работам по экспериментальной физике.

Преемником Теплера в Риге стал его ассистент Франц Вебер (1834—1881), ученик аналитика Гейнриха Розе и бывший сотрудник известного берлинского физика Магнуса (18). Вебер устроил новую лабораторию в подвале здания политехникума (1869) и наладил выпуск хороших химиков-аналитиков, чем обеспечил заведению хорошую репутацию в промышленных кругах. За годы его деятельности число студентов-химиков возросло от 7 до 120 человек.

Веберу принадлежит заслуга основания Химического Коллоквиума (1873), образцом которого служил научный коллоквиум у Магнуса (19). В 1908 году Коллоквиум был преобразован Вальденом в Химическое общество при Рижском Политехническом институте, число членов которого достигало 70 и отчеты заседаний регулярно печатались в *Chemiker Zeitung* (20).

Как единственный профессор химии Вебер читал все курсы теоретической и технологической химии; лишь в 1878 г. была учреждена профессура по химической технологии, которую занял Максимилиан Глазенапп (1845—1923, работал в РГИ и Латвийском университете 1870—1923).

Интенсивная педагогическая и общественная нагрузка и прогрессирующая болезнь не позволили Веберу развернуть научной работы; единственное многолетнее его последование над бромпроизводными пирогалловой кислоты осталось незавершенным и неопубликованным.

ПРЕБЫВАНИЕ В. ОСТВАЛЬДА В РИГЕ (1881—1887)

Лишь после смерти Вебера Рига получила крупного химика-ученого в лице Вильгельма Оствальда (1853—1932). Хотя Оствальд позднее снискал печальную известность в философии своей концепцией энергетизма, в химии он был выдающимся ученым-новатором (21—27); педаром В. И. Ленин отозвался о нем, как об «очень крупном химике, но очень мелком философе» (28).

Сочетая талант организатора, педагога и ученого, Оствальд за неполных шесть лет пребывания в Риге (1881—1887) поднял химическое отделение на большую высоту как в смысле обуче-

лия, так, в особенности, в смысле развития научных стремлений. Число студентов-химиков возросло от 120 (1881) до 300 (1887), в дальнейшем уже оставаясь на постоянном уровне. Вместо тесного подвального помещения была устроена новая обширная лаборатория (1885). Коренным образом была реформирована система обучения, внесен элемент самостоятельного научного творчества в работе студентов, что в дальнейшем стало традицией института и немало содействовало научным успехам преподавателей. Постоянные занятия наукой стало законом преподавателей. В Риге образовался очаг химической науки.

В отличие от своих предшественников, которые прибыли из Германии, Оствальд был коренным рижанином. Химическое образование он получил в Дерпте и тут же самостоятельно обратился к физической химии — мало разработанной в то время отрасли науки. Центральной проблемой, занимавшей Оствальда, была проблема химического сродства. Еще в Дерпте он начал определения силы кислот методами физико-химического анализа.

В Риге Оствальд для определения констант сродства обратился к другому разделу физической химии — к химической кинетике, изучая влияние кислот и оснований на скорости реакции. На примерах омыления сложных эфиров и инверсии глюкозного сахара он сделал важное заключение о пропорциональности каталитического действия кислоты ее силе, что послужило веским доводом в пользу нарождающейся теории электролитической диссоциации. Серией работ Оствальда были установлены основные закономерности гомогенного кислотно-основного катализа. Дальнейшее развитие ранних рижских работ впоследствии привело Оствальда и его учеников к важнейшим открытиям в области катализа, за которые ученый был удостоен Нобелевской премии (1909).

Проблема определения констант сродства заставила Оствальда столкнуться также с электрохимией. В 1884 г. появилась статья молодого, еще мало известного ученого Сванте Аррениуса (1859 — 1927), который на скудном экспериментальном материале показал параллелизм между силой кислоты и ее электропроводностью. Оствальд подтвердил эту мысль большим числом точных измерений. В 1886 г. Аррениус приехал в Ригу (29), где продел в лаборатории Оствальда ряд работ, преимущественно в области кинетики. Они привели к известной формуле Аррениуса, связывающей скорость реакции с температурой. Аррениусом изучалось также влияние нейтральных солей на кислотно-основной катализ (Neutralsalzwirkung) — эффект, открытый в 1885 г. ассистентом Оствальда И. Шпором. В Риге Аррениус совместно с Оствальдом обсуждал положения нарож-

дающей теории электролитической диссоциации, и Оствальд в большей мере, чем кто-либо, способствовал признанию и дальнейшей разработке нового учения.

Применив закон действующих масс к электролитической диссоциации молекул, Оствальд создал понятие константы диссоциации в замену прежней константы сродства. Тщательные кондуктометрические измерения позволили Оствальду найти для слабых электролитов выражение, связывающее константу диссоциации с электропроводностью и разбавлением. Это — общеизвестный закон разбавления Оствальда, сформулированный в 1888 г., в результате длительных поисков, начатых еще в Риге за несколько лет.

Поскольку общие закономерности электрохимии Оствальд устанавливал на примере органических кислот, попутно были определены константы сродства колоссального числа органических соединений, которые присылались Оствальду из лабораторий виднейших органиков. На этом материале впервые было количественно оценено влияние химического строения, характера и положения заместителей на силу органических кислот. Это направление было продолжено другими исследователями, в том числе Вальденом в Риге, и способствовало развитию теории строения органических веществ.

Таковы основные научные итоги деятельности Оствальда в Риге. Решение намеченных проблем, преимущественно поднятых впервые, сопровождалось созданием новых приборов, многие из которых прочно вошли в лабораторную практику — пикнометр, газовая печь и вискозиметр Оствальда, толуоловый терморегулятор, калибровочные пипетки и т. д.

При всей значимости собственных исследований Оствальд вошел в историю науки, прежде всего, как организатор, систематик, создатель научной школы. Хотя и нет достаточного повода связывать оформление физической химии в самостоятельную дисциплину исключительно с именем Оствальда, как это порою делается на Западе, однако нельзя отрицать его исторических заслуг в бурном развитии этой отрасли.

Участие Оствальда в развитии физической химии определяется созданием знаменитой монографии «Lehrbuch der allgemeinen Chemie» (1885—1887) — критической систематизацией и целеустремленным изложением всего материала физической химии — (30), основанием первого специального журнала физической химии (32) и воспитанием обширной международной лейпцигской школы, из которой наряду с Нернстом, Боденштейном, Бредигом, Тафелем, Фрейндлихом вышли и Кистяковский, Каблуков, П. А. Шиллов и др.

Именно в Риге Оствальд вырос как ученый, способный решить эти задачи. Здесь написан «Lehrbuch» Оствальда. Журнал «Zeitschrift für physikalische Chemie», начавший выходить в феврале 1887 года в Лейпциге при участии Вант-Гоффа, Бертло, Лешателье, Рамзея, Рауля, Менделеева, Меншуткина и др., первоначально руководился Оствальдом из Риги. Но уже осенью того же года Оствальд последовал приглашению в Лейпциг на кафедру физической химии, где протекла его дальнейшая деятельность.

За время пребывания в Риге Оствальд местной школы физико-химиков не создал, хотя ему и удалось привлечь к научной работе некоторых ассистентов и студентов. Из них, прежде всего, следует назвать Паула Вальдена, первая работа которого по определению основности кислот из кондуктометрических данных выполнена по теме Оствальда (1887). Позднее в результате сложного колебания между органической и физической химией Вальден выбрал своеобразное направление, но непосредственных связей со своим первым учителем не утрачивал, и ряд его ранних работ по электрохимии выполнен под сильным идейным влиянием Оствальда. Можно сказать, что именно Вальдену прежде всего Рига обязана сохранению традиций Оствальда.

Другим рижским учеником Оствальда можно считать его бывшего товарища по Дерптскому университету Генриха Трея (1851—1916), ассистент и доцент РПИ 1879—1903, профессор РПИ —1903—1914). Трей принял участие в физико-химических исследованиях Оствальда в Риге. Влияние Оствальда чувствуется и в последующих самостоятельных работах Трея о мутаротации сахаров; он установил каталитический характер этого процесса под воздействием ОН⁻ионов и подробно изучил его кинетику в различных растворителях.

Влияние Оствальда на развитие химии в Риге не ограничилось его непосредственным пребыванием. В дальнейшем установилась тесная связь Риги с Лейпцигским университетом, куда в лаборатории Оствальда, Вислиценуса, Ганча направлялись молодые рижские химики для усовершенствования и научной работы. Лейпцигскую школу Оствальда прошли Центнершвер и Завидский, работавшие затем в Риге.

В 1903 г. Оствальд был избран первым почетным членом Рижского Политехнического института (позже ими стали также Теплер, Аррениус, Глазенапп).

ШКОЛА СТЕРЕОХИМИИ В РИГЕ

После Оствальда профессию химии в Риге занял Карл Адам Бишоф (1855 - 1908), ученик знаменитого немецкого органика И. Вислиценуса, яркий представитель бурно развивающейся стереохимии (33). Ранние работы Бишофа, выполненные совместно с М. Коппрадом, привели к разработке изящного метода синтеза с малоновым эфиром (1880) и его широкому использованию для получения разнообразных замещенных кислот. Школа Вислиценуса определила и дальнейший характер деятельности Бишофа: синтетические поиски и выяснение пространственного строения полученных соединений.

Прибытие Бишофа в Ригу, естественно, вызвало смену физико-химического направления Оствальда направлением синтетическим. Бишоф оказался неутомимым исследователем и способным педагогом, сумевшим привлечь к своей работе большое число последователей, которые под руководством профессора создали исключительно обширный и ценный экспериментальный материал. Среди них — прибывшие вместе с Бишофом из Лейпцига ассистенты О. Настфогель, А. Гаусдерфер и воспитанники на месте сотрудники Н. Миц, А. Тигерштедт, Х. Трапезовьяц, А. Геденстрем и ряд других. Ряд совместных с Бишофом исследований выполнил живущий в то время в Риге магистр химии Альфонс Кульберг (1840 - 1912), в прошлом ближайший сотрудник Ф. Бейльштейна. В Риге образовался первый в России центр стереохимического исследования.

Среди первых рижских работ Бишофа - изучение стереоизомерных алкилзамещенных янтарных кислот, проводившееся в контакте с известным финским органиком Э. Гельтом в Хельсинки. Аналогичная тематика в те годы (1888--1895) занимала и Ник. Дм. Зелинского, создавшего в Одессе второй российский центр стереохимии.

Бишоф мог познакомиться с Зелинским еще в Лейпциге у Вислиценуса, но, во всяком случае, знакомство состоялось на VIII съезде российских врачей и естествоиспытателей (1890). С тех пор между химиками Риги и Одессы установилась переписка, и Зелинский направлял свои препараты Вальдену для определения электропроводности, Вальден же ездил в Одессу для защиты магистерской диссертации.

В своей докторской диссертации (1891) Н. Д. Зелинский (35) подробно излагает труды школы Бишофа, подвергая при этом резкой критике теоретические положения последнего, т. е. «динамическую гипотезу». Гипотеза эта (34) была выдвинута для объяснения трудности образования ангидридов у замещенных дикарбоновых кислот, а также причин некоторых внутри-

молекулярных перегруппировок, и заключала в себе идею о пространственных затруднениях при образовании молекул. Правда, пространственные влияния трактовались сугубо механистично в виде взаимных толчков, рывков, трения атомов и радикалов, а постулированное Бишофом существование «динамических изомеров» не оправдалось. Поэтому умозрительные представления Бишофа впоследствии были оставлены наукой. Однако принципиально идея «пространственного затруднения» оказалась правильной и подтверждалась известными наблюдениями В. Мейера, Н. А. Меншуткина и т. д. К тому же систематические многолетние поиски Бишофа общих закономерностей цепеобразования привели к большому числу новых соединений.

Интересно заметить, что теоретические взгляды Бишофа были высказаны под непосредственным воздействием идей Н. Н. Бекетова о динамической стороне химических явлений, и название «динамическая изомерия» было предложено Бекетовым при обсуждении доклада Бишофа на российском съезде естествоиспытателей.

Принципиальное значение имела открытая Бишофом стереоизомерия N-замещенных дикетопиперазинов (1890), представляющая новый случай пространственной асимметрии. В связи с этим Бишоф коснулся и стереохимии четырехзамещенных солей аммония, предложив оригинальную пространственную модель асимметрического азота. Однако решающую роль в разработке вопросов стереохимии «пятивалентного азота» имели труды (39) его ученика Эдгара Велекинда (1870—1938), который работал в Риге ассистентом с 1895—1899 гг. Здесь он синтезировал иодистый бензилфенилаллилметиламмоний, расщепление которого на антиподы, осуществленное англичанином Поупом, окончательно доказало наличие стереоизомерии у аммонийных солей. Позднее Велекинд успешно продолжал развивать эту область, занимая профессию в Тюбингене и Страсбурге. В Риге изучением стереоизомерии азота с 1905 года занимался ученик Велекинда Эмиль Фрелих (1876—1916).

В общей сложности за двадцатипятилетнюю деятельность в Риге Бишоф совместно с сотрудниками синтезировал свыше тысячи органических веществ, дал 180 научных статей, а, кроме того, впервые обобщил весь материал стереохимии в капитальной монографии (36).

Параллельно с Бишофом в Риге развернул плодотворную деятельность Пауль Вальден (1863—1957), который, начав с лаборанта, прошел путь ассистента (1889), доцента (1892), профессора (1894) и, наконец, стал действительным членом Петербургской Академии наук (1910), а также членом много-

численных других научных учреждений и обществ (47.—50). Почти все научные достижения этого видного химика, латыша по национальности, связаны с годами работы в Риге (1882—1919), и в эмиграции он уже преимущественно занимался обобщением накопленного опыта.

Здесь не место вдаваться в анализ противоречивой личности П. Вальдена и его творческого пути. Необходимо однако, отметить, что Вальден был одним из ведущих химиков дореволюционной России не только по чисто научным достижениям, но и по полезной общественно-организаторской деятельности. После эмиграции в течение ряда лет он продолжал поддерживать связь с русскими коллегами. Вальден приехал в Советский Союз на юбилейные торжества Менделеева в 1934 году, где уже в качестве иностранного гостя приветствовал русскую науку. Однако после установления в Германии нацистского режима он поддался официальному шовинистическому «духу времени». В сочинениях этого периода проявляется недооценка вклада русских химиков, одностороннее превозношение немцев, а порою и прямые антисоветские выпады. Эти печальные факты должен помнить историк химии при оценке П. Вальдена, но они не должны заслонить положительного вклада ученого в русскую химию, а тем более в деле развития этой отрасли в Риге.

В первых работах Вальден следовал направлению Оствальда, но с прибытием Бишофа переключился на органику, хотя не бросил и физико-химических измерений: определение констант диссоциации свыше 200 органических кислот составило его первую лейпцигскую диссертацию (1891). Сочетание органики и физической химии благотворно сказалось на творчестве Вальдена и на все дальнейшее развитие химии в Риге.

Серией работ периода 1889—99 г.г. Вальден заполнил ряд пробелов стереохимии и пришел к новым открытиям в этой области. В частности, до Вальдена не удавалось получить оптически активных соединений с галогеном у асимметрического углерода. Вальден доказал, что, работая в мягких условиях, можно прийти к активным галогензамещенным кислотам, но последним присуща склонность к авторацимизации (1895). Наряду с авторацимизацией Вальден открыл на примере перехода от галогензамещенных к оксикислотам также возможность непосредственного получения одного оптического антипода из другого, минуя рацемическую форму (1896). Это явление, названное по предложению Эмиля Фишера вальденовским обращением, было одним из неожиданных открытий стереохимии, которое расшатало установившееся

представление о сохранении пространственной конфигурации молекулы в ходе реакции замещения (41—43). Вскоре вальдеповское обращение стало из единичного наблюдения фундаментальной проблемой структурной химии, некоторая ясность в сущности которой была внесена лишь школой Ингольда (1937).

Стереохимические работы Вальдена обобщены в его докторской диссертации (41), которая наряду с отмеченными открытиями содержит ряд других важных заключений: об увеличении ураниловыми солями удельного вращения, о влиянии химического строения молекулы на величину оптической активности (критика гипотезы Гюй) и др.

Вальден обратил также внимание на оптическую активность нефти, как довод в пользу теории органического происхождения нефти. Поляриметрия нефти была развита его учеником Моисеем Ароновичем Ракузиным (1869—1932), ставшим впоследствии московским профессором.

Стереохимия привлекла и другого ученика Вальдена — Оскара Луца (1871—1950, ассистент, доцент, профессор РПИ и Латвийского университета — 1894—1939). Он подробно изучил действие аммиака и аминов на оптически активные галондозамещенные кислоты, показав, что оно не всегда приводит к аминокислотам, но в ряде случаев образуются амиды оксикислот (44), что было подтверждено Э. Фишером.

Приведенные факты говорят о том, что стереохимия получила в Риге исключительное развитие как в смысле накопления нового фактического материала, так и в установлении важных закономерностей. Труды рижской школы широко отмечены в произведениях основоположника стереохимии Вант-Гоффа (37, 46), который состоял в личном общении с Вальденом. Рига имела связи с другими классиками стереохимии — Лебелем, В. Мейером, Байером, Э. Фишером, Вислиценусом.

РИЖСКАЯ ШКОЛА ФИЗИКО-ХИМИКОВ НАЧАЛА XX ВЕКА

Девяностые годы прошлого века стали началом неуклонного сближения Риги с русской наукой. По мере того, как Рига становилась серьезным центром химии, рижские химики стали привлекаться к участию в Русском физико-химическом обществе. Инициатива в этом деле принадлежала Н. А. Меншуткину, который обращался к Оствальду, а потом и к Бишофу и Вальдену с призывами посылать статьи в ЖРФХО (45). Такое отношение Меншуткина определялось его организаторской ролью в жизни РФХО, а также близостью его научных интересов к тем разделам химии, которые развивались в Риге. Правда, из обилия своих статей Оствальд дал для ЖРФХО

лишь две, а Бишоф — три, тем не менее некоторые контакты удалось завязать.

Первым из рижских химиков в члены РФХО по рекомендации Н. А. Меншуткина, Н. С. Курнакова и И. Шредера был принят П. Вальден еще в студенческие годы (1886). Далее вступил Бишоф (1889), а вслед за ними и остальные рижане. Они стали помещать статьи в ЖРФХО, выступать на съездах и заседаниях в Петербурге, ездить для защиты диссертаций в русские университеты.

Реорганизация училища в государственный Рижский Политехнический институт (1896) с русским языком обучения (лишь Бишофу в виде исключения было разрешено продолжать чтение на немецком языке) также благоприятно отразилось на жизни института с материальной и научной точки зрения. Было сооружено новое здание Химического отделения и устроены лаборатории по указаниям Вальдена и Бишофа в соответствии с последним словом тогдашней лабораторной техники (1900). Возросла численность преподавательского состава, повысилось качество обучения. По чистоте и разнообразию спецкурсов Рижский Политехнический институт занял видное место не только среди технических училищ, но даже университетов России. Все возрастающее число русских студентов еще более сближало институт с Россией.

Совместные выступления латышских и русских студентов, активное участие в студенческих волнениях и в событиях 1905 года создали Рижскому Политехническому Институту по всей России громкую известность передового революционно настроенного заведения. Вспомним, что студентами Рижского Химфака состояли знаменитый кавказский коммунист Степан Шаумян, латышский прогрессивный критик Янис Асарис, один из организаторов латышской Социалдемократии — Екаб Трейманис, К. Печуркин — павший жертвой кровавой расправы 13 января 1905 года, и ряд других видных деятелей революции. Это они своей борьбой против самодержавия скрепили дружбу народов России и являются создателями славных революционных традиций Р. П. И.

В научной жизни института более заметным становилось место Вальдена, который в 1898 г. взял на себя всю неорганическую и физическую химию, оставив Бишофу органику. С тех пор чистая органика в исследованиях Вальдена отсутствовала на задний план, и начались обширные исследования в области теории растворов.

На постановку этих работ несомненно сказалось сближение Вальдена с русской наукой. Они являлись в некоторой степени

развитием воззрений Менделеева и перекликались с одновременными трудами других русских исследователей.

Физическая теория растворов Вант-Гоффа и исторически связанная с нею теория электролитической диссоциации охватывала лишь разбавленные водные растворы электролитов. Вода выделялась в исключительное положение, как единственная среда, вызывающая расщепление растворенного вещества на ионы. При этом, вопросы о химизме растворения, о взаимодействии растворенного вещества и растворителя оставались в тени. Воззрения Менделеева о растворении, как процессе химическом, не разделялись большинством западных химиков, Менделеев же считал заблуждением идею электролитической диссоциации.

Между тем, развитие науки указывало на необходимость сближения обеих теорий, их взаимного дополнения и видоизменения с обязательным учетом образования сольватов и наличия ассоциации в растворах (51). Это выявилось, прежде всего, при изучении неводных растворов, и работы Вальдена в этой области, хотя и не будучи первыми, оказались решающими ввиду обширности представленного материала (53). Д. И. Менделеев был весьма лестного мнения о них, усматривая в направлении Вальдена предпосылки для дальнейшего развития теории растворов.

Вальден открыл ионизирующие свойства большого числа растворителей (жидкий SO_2 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 , POCl_3 , безводная H_2SO_4 , HCONH_2 , CH_3NO_2 и т. д.) и доказал, что между водой и «индифферентными растворителями» нет принципиальной разницы -- электролитическая диссоциация может иметь место и в неводных растворах, причем решающим является взаимодействие растворителя и растворенного вещества.

Общезвестно правило Вальдена о постоянстве произведения эквивалентной электропроводности на вязкость растворителя (1906), многочисленные отступления от которого говорят о сольватации.

Вальден установил количественную зависимость между растворяющей и ионизирующей способностью и диэлектрической постоянной и доказал повсеместный характер открытой Каблуковым «аномальной электропроводности».

Развитие менделеевских идей представляют также работы Вальдена об ассоциации молекул в жидкостях. В этой области им было открыто множество эмпирических соотношений между поверхностным натяжением, критическими величинами, скрытой теплотой плавления и молекулярным весом жидкости.

Научные заслуги Вальдена были оценены русской научной общественностью избранием его в Академию. Он также пред-

ставлял Россию на VIII международном съезде химиков и был избран президентом IX съезда, намеченного в Петербурге в 1915 году, но не состоявшегося вследствие возникновения войны.

Вокруг Вальдена в Риге образовался способный коллектив, члены которого работали по разнообразным направлениям и добились серьезных успехов; многие из них стали видными деятелями науки.

В первую очередь, можно назвать Мечислава Центнершвера (1874—1944), польского физико-химика, работавшего преимущественно в Риге (1898—1930); лишь на склоне лет он стал профессором в Варшаве и членом Польской Академии наук.

Центнершвер открыл ионизирующую способность жидкого циана и цианистого водорода. Он усовершенствовал методику определения критических параметров и подробно изучил свойства растворов в критической области (54). С 1913 г. Центнершвер выбрал в качестве темы докторской диссертации изучение скорости растворения металлов в кислотах и явлений пассивации. Эти работы были успешно развиты после войны в Латвийском университете Центнершвером и его учениками, прежде всего М. Э. Страуманисом, что дает повод назвать Центнершвера создателем рижской школы коррозионистов.

В Риге воспитался и работал (1900—1907) и другой видный польский физико-химик Ян Завидский (1866—1928), позднее профессор в Варшаве, организатор Польского общества химиков и журнала *Roczniki chemii*. В ранних работах Завидский изучал давление пара над бинарными растворами, установив отклонение от правила Рауля, что привело к представлению о дезассоциации и химическом взаимодействии компонентов. Темой дальнейших работ служил автокатализ.

Студенческие и ассистентские (1903—1909) годы в Риге были началом научной деятельности Ивана Сергеевича Телетова (1878—1947), впоследствии профессора коллоидной химии в Харькове (55). Телетов провел несколько работ совместно с Биннофом, которые потом были им предложены самостоятельно. В этот период им было начато изучение каталитических свойств коллоидных металлов, ставшее основной темой его жизни.

В Риге протекла деятельность (1908—1934) разностороннего химика Вольдемара Фишера (1881—1934), который оставил ценные работы по физической, органической и аналитической химии (56). Фишер установил важные закономерности кристаллизации из пересыщенных растворов и объяснил происхождение

колец Лизеганга. В области органической химии им был дан метод количественного определения алкоholes, основанный на летучести образовавшихся при эстерификации нитритов (метод Фишера—Шмита, 1923). Наконец, под влиянием своего лейпцигского учителя Артура Ганча Фишер обратился к соединениям пиданового ряда, которые ныне углубленно изучаются профессором Г. Ванатом и его школой (58).

Значительных успехов в поисках органических реагентов для анализа добился Эдвин Эггиве (1878—1942), состоявший с 1908 по 1939 гг. ассистентом Рижского Политехнического института и Латвийского университета.

Андрей Антропов (1878—1956), в будущем профессор физической химии в Бонне, в Риге основал и руководил (1908—1915) «первую лабораторию» для развития химических навыков у начинающих (59). Как ученика Рамзая, его прежде всего занимали благородные газы: он определил их растворимость в воде и других растворителях и одним из первых доказал у них способность давать химические соединения. Другие его работы касались разнообразных вопросов, как катализа, осмотических явлений, периодической системы и т. д.

Многообещающим было начало научной деятельности Рихарда Свинне, который состоял ассистентом Вальдена (1908—1912), а потом был послан в Германию для подготовки к профессуре по физике, но уже не вернулся. Его интересы лежали в молодой заманичивой области строения вещества. Свинне впервые объяснил рассеивание энергии в радиоактивных процессах и отступление атомных весов от целых чисел дефектом массы (изотопия еще не была известна), указал на проявление валентного состояния элемента в тонкой структуре его рентгеновского спектра, помог выяснить строение электронных оболочек разных элементов и т. д.

Заслуживают внимания труды школы Вальдена по истории химии. Сам Вальден историческим вопросам уделил много внимания, особенно на склоне лет. Еще в Риге им был написан «Очерк по истории химии в России» (1915), где впервые собран обширный материал об участии русских ученых в развитии химии (3). Несмотря на концепцию Вальдена о русской науке, как резонаторе западной, его труд способствовал признанию забытых и нецененных заслуг отечественных ученых, возрастанию интереса к прошлому русской науки. В Риге впервые была написана также история польской химии Я. Завидеком. Широкой популярностью пользовался цикл лекций Центнершвера по истории химии, который впоследствии неоднократно перепечатывался (8).

Не случайно рижская среда выдвинула видного историка химии Макса Абрамовича Блоха (1882—1941), работавшего в Риге частным ассистентом Луца, а в будущем ставшего профессором Ленинградского университета и членом Международной академии по истории знаний, известного организатора издания химической литературы в СССР (61).

В Рижском Политехническом институте работали выдающиеся специалисты в области химической технологии, подробная обрисовка деятельности которых заслуживала бы отдельного очерка. После М. Глазенапа, известность которого создали в особенности его исследования вяжущих веществ, следует назвать Карла Блахера (1869—1939, профессор РПИ и ЛУ: 1897—1939), видного теплотехника и выдающегося педагога, новатора в области постановки лабораторного обучения химической технологии, автора известных учебников (62, 63). Профессор Стефан Георгиевич Шиманский (1867—1931) работал по технологии волокна и крашения, Михель Витлях (1866—1933), в будущем профессор в Тарту, одним из первых исследовал эстонский сланец. Эргард Брицке (1877—1953, доцент и профессор РПИ 1906—1918), специалист по технологии минерального и металлургического сырья, особо плодотворную деятельность развернул в советское время, участвуя в разработке химизации народного хозяйства СССР (64). За выдающиеся научные труды он был удостоен Ленинской премии (1929) и звания академика (1932).

ПОСЛЕДНИЕ ГОДЫ РИЖСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

Менешное развитие Рижского Политехнического института было прервано первой мировой войной. С наступлением германских войск в 1915 г. институт был эвакуирован в Москву, где существовал еще три года, будучи разбросан по различным помещениям, без подходящих лабораторий. Правда, и этот период нельзя назвать полным упадком Рижского Политехнического института. Благодаря помощи ведущих московских ученых — И. Каблукова, Н. Шилова, П. Зелинского, И. Плотникова и др., рижские профессора — Вальден, Центнершвер и др. смогли не бросить научную работу. Со своей стороны рижские химики содействовали бурной организации русской химической промышленности во время войны. Например, под руководством В. М. Фишера при участии Г. Ванага, А. Шмита и других студентов Рижского Политехнического института в Москве впервые был налажен выпуск отечественных калийных препаратов и осуществлен промышленный синтез новокаина.

В 1918 г. по Брестскому договору Рижский Политехнический институт был частично эвакуирован. Однако большинство студентов и часть преподавательского персонала не желала возвращаться в оккупированную немцами Ригу. По инициативе М. В. Фрунзе была предпринята организация на базе Рижского Политехнического института технического ВУЗ'а в русском текстильном центре — в Иванове.

Так возник Иваново-Вознесенский Политехнический институт (66, 67), один из первых ВУЗ'ов, созданных советской властью (1918). Ядро ивановских химиков, наряду с русскими учеными Н. П. Песковым, П. П. Вержцовым, Е. А. Шиловым, составили бывшие преподаватели и выпускники Рижского Политехнического института. Хотя старые рижские профессора — химики в Иванове остались непродолжительное время (Блахер до 1920 г., Шиманский — до 1922 г.), зато здесь развернулось творчество молодых воспитанников Рижского института: Петра Петровича Будникова, ученика Шиманского, позднее известного советского силикатника, Якова Кивовича Сыркина — ныне виднейшего советского органика-теоретика, Ивана Ивановича Заславского (проф. в Иванове: 1918-1954), продолжившего начатые в Риге работы по зависимости свойств химических соединений от молекулярных объемов и степени их сжатия, физико-химика В. И. Пастаногова и других.

Ивановский институт перенял от своего предшественника Рижского Политехнического института значительную часть научных сил и студенчества, лабораторное оборудование, ценную научную библиотеку и, самое главное, традиционные черты высокого научного уровня и тесной связи с практикой. При институте с 1918 г. существовал Химический Коллоквиум, созданный профессором Шиманским по рижскому образцу. За исключительно трудное первое десятилетие существования ивановские химики дали 214 научных трудов. Под руководством профессоров Шиманского и Будникова была решена важная народнохозяйственная проблема — котонизация льняных очесов, уменьшившая последствия кризиса хлопка в годы гражданской войны.

Преемником Рижского Политехнического института стал созданный в начале 1919 г. правительством Советской Латвии Латвийский университет. Первым его ректором был П. Вальден, но вскоре после установления буржуазной власти он эмигрировал в Росток и на родину уже не вернулся. Но в Риге остались Центнершвер, Фишер, Луц, Блахер, Эприве и ряд других бывших преподавателей Политехникума.

Воспитанники Рижского Политехнического института составили также значительную часть молодых латышских химиков, ставших профессорами и преподавателями Латвийского университета. Среди них — Август Кешан (1881—1954), Ян Крустиньсон (1892—1946), Альфред Петрикали (1887—1948), Эйжен Розенштейн (1886—1933), Густав Ванаг и др. Если еще присоединить имена теперешних латвийских академиков — Арвида Калниньша, Карла Бамберга, Петра Номалиса, то отчетливо вырисовывается роль Рижского Политехнического института в развитии латышской национальной науки.

В Латвийском университете были продолжены некоторые старые научные направления Рижского Политехнического института (исследования коррозии Центнершвера, изучение пересыщенных растворов Фишером, аналитические работы Эгриве и т. д.), появились и новые. Не случайно теоретические работы по химии держались на достаточно высоком уровне и в годы буржуазной Латвии, хотя для развития химии не было особо благоприятных предпосылок. Широкому размаху пылешних химических исследований в Советской Латвии также несомненно способствовало наличие местных исторических традиций прошлого.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов, Краткий очерк развития органической химии в России. М.-Л., 1948.
2. А. Ф. Канцганский, Очерки по истории неорганической и физической химии в России. М., 1949.
3. П. И. Вальден, Очерк истории химии в России. Одесса, 1917.
4. P. Walden, Geschichte der organischen Chemie (seit 1880) Berlin, 1941.
5. W. Lampe, Zarys historii chemii w Polsce. Krakow, 1918.
6. М. А. Блюх, Хронология важнейших событий в области химии. М.-Л., 1940.
7. Poggendorff's biographisch-literarisches Handwörterbuch. B. I—VI. Leipzig—Berlin, 1863—1938.
8. М. Центнершвер, Очерки по истории химии. Одесса, 1912, II изд. Л., 1927.
9. P. Walden, Die Pflege der Chemie in den baltischen Landen. Berlin, Riga, Leipzig, 1919.
10. Album Academicum des Politechnikums zu Riga. 1862—1912. Riga, 1912.
11. W. Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre. Lpz., 1896.
12. Festschrift der Polytechnischen Schule zu Riga. R., 1887.
13. Festschrift zum 50-jährigen Jubiläum des Rigaschen Polytechnischen Instituts. R., 1912.
14. П. И. Вальден, Очерк развития химической лаборатории Рижского Политехникума в кн.: Ломоносовский сборник. М., 1901.
15. J. Zawidzki, Chemik polsky, 1. 81—92 (1901).

16. *G. Schweder*, Korr. Blatt des Naturforschervereins zu Riga, **55**, 1—2 (1912).
17. Latvieši un latviešu Krievijas augstskolās. Jelg., 1908.
18. *G. Thoms*, Balt. Monatschrift, **29**, 53—65 (1882).
19. Statuten des Chem. Colloquium am Polytechn. zu Riga. R., 1880.
20. Протоколы заседаний Химического общества при Р.П.И. (рукописные материалы).
21. *P. Walden*, Wilhelm Ostwald. Leipzig., 1903.
22. *W. Ostwald*, Lebenslinien. I—2 Th. Berlin, 1926—27.
23. *P. Walden*, Ber. **65** (A), 101 (1932).
24. *P. Walden*, Angew. Ch. **65**, 511—13 (1953).
25. *P. Günther*, Angew. Ch. **65**, 497—502 (1953).
26. *В. А. Кустяковский*, Изв. АН СССР Отд. мат. и ест. наук, 1934, № 4, 432—442.
27. *J. H. Van't Hoff*, Z. phys. Ch. **46**, I—XV (1903).
28. *В. И. Ленин*, Материализм и эмпириокритицизм. ОГНЗ, 1949.
29. *W. Ostwald*, Die Forderung des Tages. Leipzig., 1910.
30. *W. Ostwald*, Lehrbuch der allgem. Chemie. Bd. 1—2. Lpz., 1885.—87.
31. *W. Ostwald*, Grundriss der allgem. Chemie. Lpz., 1889.
32. *W. Ostwald*, Z. phys. Ch. **100**, 1—8 (1922).
33. *Н. С. Телетов*, ЖРФХО, **42**, 1501—16 (1910).
34. *C. A. Bischoff*, Ber. **23**, 623—30 (1890).
35. *Н. Д. Зелинский*, Собрание трудов, т. 1, 175—281, М., 1954.
36. *C. A. Bischoff*, Handbuch der Stereochemie. Frankf., 1894.
37. *J. H. Van't Hoff*, Lagerung der Atome im Raume. 3. Aufl., 1908.
38. *A. Werner*, Lehrbuch der Stereochemie, 1904.
39. *E. Wedekind*, Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs Lpz., 1903.
40. *Э. Фрелих*, Stereoхимия асимметрического атома азота. (маг. дисс.). Р., 1911.
41. *Н. Н. Вальден*, Материалы к изучению оптической изомерии. С.-П., 1898.
42. *P. Walden*, Optische Umkehrungserscheinungen. Braunsch., 1919.
43. *P. Walden*, Chem. Ztg., **61**, 9—10 (1937).
44. *О. Луи*, Stereoхимические исследования действия азимкиа и его производных на галлоид-замещенные кислоты (маг. дисс.). Р., 1908.
45. *Б. Н. Меншуткин*, Жизнь и деятельность Н. А. Меншуткина. С.-П., 1908.
46. *E. Cohen*, J. H. Van't Hoff, sein Leben und Wirken, Leipzig., 1912.
47. Императорская Академия наук, 1889—1914. Т. III, Материалы для биографического словаря действительных членов Императорской Академии наук, ч. 1. Петроград, 1915.
48. *P. Walden*, Naturwiss. **37**, 73—81 (1950).
49. *P. Walden*, Journ. of Chem. Educ. **28**, 160—63 (1951).
50. *J. Stradiņš*, Zvaigzne, Nr. 17, 1957.
51. *Н. Н. Вальден*, Теория растворов в их исторической последовательности. Пгд., 1921.
52. Письма Св. Аррениуса П. И. Вальдену в сб. «Вопросы истории естествознания и техники», **2**, 259—63 (1956).
53. *P. Walden*, Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, Lpz., 1921.
54. *М. Центкершвер*, ЖРФХО, **35**, 142—94, 898—936 (1903).
55. *Ю. Коршун*, ЖОХ, **18**, 1874—76 (1918).
56. *M. Centnerszwer*, Recz. chem., **15**, 105—113 (1934).
57. Электрохимическая теория коррозии (сборник переводных статей), М.—Л., 1938.
58. *G. Vanags*, LVU zināt. raksti, Ķīm. fak. **5**, 109—21 (1957).
59. *А. в. Антропов*, Experimentelle Einführung in die Chemie. Karlsruhe, 1919.

60. В. М. Фишер, Исследования над пересыщенными растворами солей. Р., 1913.
61. В. Г. Хлопин, Усп. химии, 10, 501—04 (1941).
62. К. Блахер, Теплота в заводском деле. Р., 1905.
63. К. Блахер, Теплотехника в лаборатории и производстве. М.-Л., 1931.
64. Материалы к биобиблиографии ученых СССР — В. В. Брицке, М., 1957.
65. Материалы к биобиблиографии ученых СССР — П. П. Будников, М., 1954.
66. Изв. Ив.-Возн. Политехн. Инст. 8, часть офиц. Юб. вып. (1918—23).
67. Изв. Ив.-Возн. Политехн. Инст. им. М. В. Фрунзе, 13. Итоги научной, и обществ. деятельности за 10 лет (1918—28).

S A T U R S — С О Д Е Р Ж А Н И Е

ПРЕДИСЛОВИЕ		3
PIEKŠVARDŠ.		
1. А. Ф. Иевиньш, Работы в области неорганической и общей химии в Советской Латвии		5
Peitjumi neorganiskās un vispārējās ķīmijas nozarē Padomju Latvija.		
2. G. Vanags, Padomju Latvijas organiku sasniegumi		13
Достижения органиков Советской Латвии.		
3. Л. К. Ленинь, Развитие научно-теоретической мысли в области физической и коллоидной химии в Советской Латвии		25
Zinātniski teoretiskas domas attīstība Padomju Latvija fizikalās un koloidu ķīmijas nozarē.		
4. А. И. Калининь, Развитие химического использования древесины в Советской Латвии		37
Koksnes ķīmiskas izmantošanas attīstība Padomju Latvija.		
5. J. Eiduks un K. Karlsons, Darbi silikātu pētīšanas un pielietojanas nozarē Latvijas PSR		55
Работы в области исследования и применения силикатов в Латвийской ССР.		
6. Я. К. Путинь и А. Ф. Иевиньш, Трицикдекаборат		69
Trīcīnkādeķaborāts.		
7. Я. К. Путинь и А. Ф. Иевиньш, Пентаборат калия-цинка		73
Kālija cinka pentaborāts.		
8. Я. К. Путинь и А. Ф. Иевиньш, Додекабораты аммония-цинка и калия-кадмия		79
Amonija-cinka un kālija-cinka dodeķaborāti.		
9. Э. Ю. Янсон и А. Ф. Иевиньш, Применение тетрафенилборнатрия в количественном анализе II		85
Tetrafenilbornatrija lietošana kvantitatīvā analīzē II.		
10. Э. Янсон, А. Иевиньш, Применение тетрафенилборнатрия в количественном анализе III		91
Tetrafenilbornatrija lietošana kvantitatīvā analīzē III.		
11. А. Р. Вейс и А. Ф. Иевиньш, Определение калия, рубидия, цезия и аммония высокочастотным титрованием тетрафенилборнатом натрия		95
Kālija, rubīdija, cēzija un amonija noteikšana augstfrekvences tītēšanas ceļā ar terafenilbornatriju.		

12. Л. Осипов, Ф. Ошис и И. Кимене, Каталитическое разложение аммиака. 10.
- Katalitiska amonijaka sadalšana.
13. А. Гроскауфманис, А. Шакалина, Л. Делпийн, Спектр колебаний О-Н группы и связанная вода в молекуле О-Н групи starstību spektrī un molekula saistītais ūdens. 107
14. Э. Ю. Гудринице, Г. Я. Ваваг и Л. Я. Сахар, Исследования в области циклических арил-азо-β-дикетонот. 111
- Pētījumi ciklisko aril-azo-β-diketoni rinda.
15. E. Gudriniece, I. Liepbriedis, Aromatisko un hidrogeneromatisko savienojumu sulfurešana ar dioksansuliotriskidu. Сульфирование ароматических и гидроароматических соединений диоксансульфотриоксидом. 115
16. В. Я. Гришштейн, В. А. Славинская, Некоторые производные бензофурана и бензодифурана. 119
- Daži benzofurana un benzodifurana atvasinājumi.
17. Г. Я. Виллере, В. Я. Гришштейн, Исследования в ряду бензофурана. 129
- Pētījumi benzofurana rinda.
18. V. Grīnšteins, N. Klīpsons, Pētījumi par dažu dibenzofurana derivātu un ciankarbonskābju hidrazīdu iedarbības mehānismu uz acidorezistentām mikobakterijām. Исследование механизма действия некоторых производных дибензофурана и гидразидов цианкарбоновых кислот на микобактерии. 137
19. В. П. Карливан, Г. Ф. Закис, Ю. А. Золднер, О. А. Витол, Окисление тиолгнинового комплекса до ванилина. 151
- Tiollignīna kompleksa oksidēšana līdz vanilīnam.
20. Ф. Авотыньш, В. Яунземя, Л. Осипов, Пиролиз кислото гудрона I. 163
- Skaba gudrona pirolīze I.
21. В. Эбеле и В. Баркане, К вопросу отбелики ткани из вискозного шелка перекисью водорода. 171
- Par viskozozes zīda audumu balināšanu ar ūdeņraža peroksīdu.
22. Э. Ж. Фрейденфельд, В. Я. Фрицберг, А. А. Анетис, О. С. Максимова, Влияние некоторых добавок на диэлектрические и керамические свойства твердых растворов $(\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})\text{TiO}_3$ и $(\text{Sr}_{0,8}\text{Ba}_{0,2})\text{TiO}_3$ 179
- Dažu piedevu ietekme uz cietu šķīdumu $(\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})\text{TiO}_3$ и $(\text{Sr}_{0,8}\text{Ba}_{0,2})\text{TiO}_3$ dielektriskām un keramiskām īpašībām.
23. Ю. Эйдук и Я. Лицаберг, К определению микротвердости глазурей. 193
- Par mikrociētības noteikšanu glazūrām.
24. Ю. Эйдук, Смачивание керамических масс глазурями в зависимости от их состава. 203
- Keramisko masu sasalpināšanās ar glazūram atkarībā no to sastava.
25. А. А. Несалниче, Ю. Я. Эйдук, Глухие глазури для стиральной керамики на базе фосфатов и фторидов. 211
- Fosfātu un fluorīdu miglīnātās glazūras buvkeramikai.

26. Ю. Я. Эйдук, П. Г. Паукш, О. С. Максимова, Исследование некоторых свойств фриттованных грунтовых эмалей по чугуны. 217
 Friteļu čuguna pamatmaļļu dažū īpašību pētījumi.
27. Ю. Я. Эйдук, Э. Я. Витиньш, О. С. Максимова, Ячеистая керамика из глины Латвийской ССР. 225
 Sūkneramika no Latvijas PSR māliem.
28. Ю. Я. Эйдук, Э. Ж. Фрейденфельд, В. А. Каруле, Керамзит и аглокерамзит из глины Латвийской ССР. 245
 Keramzīts un aglokeramzīts no Latvijas PSR māliem.
29. Э. Ж. Фрейденфельд, Изоль-песчаные автоклавные изделия из золы рижских электростанций. 255
 Kaļķu-pelnu-smilšu autoklavētie izstrādājumi no Rīgas elektrosta-
 ciju pelniem.
30. Ю. Эйдук и И. Гросвалд, Возможности повышения качества слокского доломитового романцемента 267
 Slokas dolomīta romancementa kvalitātes uzlabošanas iespējas.
31. Ю. Эйдук и И. Гросвалд, Развитие производства доломитового романцемента в России и на территории Латвийской ССР. 283
 Dolomīta romancementa ražošanas attīstība Krievijā un Latvijas PSR teritorijā.
32. Я. Страдинь, Химия в Рижском политехническом институте (1862—1918) 307
 Ķīmija Rīgas politehniskajā institūtā.



Подписано к печати 14 августа 1958 г. ЯТ 1799. Тираж 500 экз. 20,5 печ. листов. 30,57 уч.-изд. листов. Отпечатано в типографии № 6 Латвийской издательства, г. Рига, ул. Горького, 6.

Цена 14 руб. 40 коп.

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
7	1 снизу	образуются	образуется
11	22 снизу	треугольной	триугольной
26	10 сверху	углерода	кислорода
27	23 сверху	гидрартилита	гидраргилита
27	5 снизу	солей	зольей
28	7 снизу	неэквипотенциальна	неэквипотенциальна
80	18 сверху	1:4:5:9	1:4:5—9
82	4 сверху	5—20%	5—20°
97	2 сверху	аССl ₂	CaCl ₂
99	9 снизу	1925	1952
130	последняя	дигбензофуран	дигидробензофуран
145	8 сверху	darbojas	darbojas
151	22 снизу	спиртонорастворимый — „щелочной	спирторастворимый — „щелочной