

PSRS AUGSTĀKĀS IZGLĪTĪBAS MINISTRIJA
LATVIJAS VALSTS UNIVERSITĀTE

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР
ЛАТВИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ZINĀTNISKIE RAKSTI УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

IX SĒJUMS * TOM IX

ĶĪMIJAS FAKULTĀTE, III
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ, III

RĪGĀ 1956 RĪGA

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


ZINĀTNISKIE RAKSTI УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

IX SĒJUMS * IX TOM

ĶĪMIJAS FAKULTĀTE, III
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ, III

PROFESORA ĶĪM. ZĪN. Dr. A. IEVIŅA,
LPSR ZA ĪSTENĀS LOCEKLES PROFESORES ĶĪM. ZIN. Dr. L. LIEPIŅAS
UN PROFESORA, ĶĪM. ZIN. Dr. G. VANAGA REDAKCIJĀ
ПОД РЕДАКЦИЕЙ ПРОФЕССОРА ДОКТОРА ХИМ. НАУК А. Ф. ИЕВИНЬШ,
ДЕЙСТВИТЕЛЬНОГО ЧЛЕНА АН ЛССР ПРОФЕССОРА ДОКТОРА ХИМ. НАУК
Л. К. ЛЕПИНЬ И ПРОФЕССОРА ДОКТОРА ХИМ. НАУК Г. Я. ВАНАГ

RĪGĀ 1956 RĪGA





Ф. Ошис, А. Иевиньш

РАЗЛИЧНЫЕ МОДИФИКАЦИИ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

В природе карбонат кальция встречается в виде кальцита — минерала тригональной системы, реже в виде арагонита — ромбической системы. Наряду с этими двумя, искусственно получены, а в последнее время также обнаружены в природе менее устойчивые, не содержащие воды, кристаллические модификации карбоната кальция: ватерит — тригональной системы и ми-карбонат кальция — гексагональной системы.

При температурах ниже $+20^{\circ}$ существует еще одна форма кристаллического карбоната кальция — гексагидрат — моноклинной системы и некристаллический карбонат кальция в виде геля.

Наименее растворим в воде кальцит. Искусственно полученный, он кристаллизуется при невысоких температурах в виде ромбоэдров. При температуре выше 40° наряду с ромбоэдрами образуются призмы. При повышении температуры призмы дают соматоидные формы.

С повышением температуры и концентрации раствора размеры каждого отдельного кристалла уменьшаются. В литературе иногда встречаются и противоположные взгляды (1).

В определенных условиях кальцит образуется и существует при температурах от 0° до 100° . В кальцит переходят все другие модификации. Скорость этого превращения зависит от температуры и других условий.

Более растворим чем кальцит арагонит. Он менее устойчив, но все же встречается как в минеральном, так и в органическом мире. Без присутствия особых добавок арагонит образуется только в определенных условиях и обычно вместе с кальцитом при температуре от 30° — 100° . При искусственном получении арагонита содержание его повышается при высоких температурах. При температуре 100° удается искусственно получить арагонит с минимальным содержанием кальцита.

Арагонит кристаллизуется обычно в виде игл. Часто кристаллы образуют двойники и агрегатные (соматоидные) формы в виде ветвей, колосьев и снопов. В сухом состоянии арагонит

устойчив. При нагревании арагонита при температуре около 450° он переходит в кальцит.

С помощью дифференциального термографического метода доказано, что этот переход совершается с затратой известного количества тепловой энергии, составляющего по Цветкову (2) в среднем 1,82 кал. на г карбоната кальция.

Менее устойчивой формой карбоната кальция, чем арагонит является ватерит. Легче всего он образуется в щелочной среде. В нейтральной и слабо кислой среде ватерит переходит в кальцит. С повышением температуры превращение ускоряется. В сухом состоянии ватерит может сохраниться годами. При нагревании он примерно при 445° переходит в кальцит, с освобождением известного количества тепла. В литературе встречаются также утверждения, что ватерит превращается в арагонит. (3, 4, 1).

Кристаллы ватерита имеют обычно форму сферолитов. О выходах ватерита при получении его при температурах выше 0° в литературе нет данных.

При нагревании раствора чистого бикарбоната кальция до 60° — 65° образуются кристаллы ми-карбоната кальция.

При более низкой температуре из некристаллического карбоната кальция обычно образуются кристаллы гексагидрата в виде шестиугольных пластинок. При температуре выше $+15^{\circ}$ (по другим источникам $+17,5^{\circ}$) гексагидрат неустойчив.

В произведенных до сих пор исследованиях по получению химически чистого карбоната кальция и изучению его свойств по большей части применялся метод осаждения в водных растворах чистой растворимой соли кальция карбонатами щелочей и аммония.

Сравнительно мало использовался метод разложения раствора бикарбоната кальция. Почти совсем не применялся метод получения карбоната кальция путем карбонизации раствора гидроокиси кальция углекислым газом, хотя этим методом пользуются в производственных условиях для получения больших количеств карбоната кальция. Практически до сих пор мало внимания обращено на влияние различных модификаций на свойства осажденного карбоната кальция.

В литературе встречаются даже указания, что арагонит не имеет практического значения. На практике все же во многих случаях особое внимание обращают на легкость, т. е. объемный вес искусственно полученного карбоната кальция. Объемный вес зависит от формы кристаллов, их величины и степени агрегации. Наименьшим объемным весом обладают кристаллы и их агрегаты, имеющие форму игл. Такая форма кристаллов присуща обычно арагониту.

Различные мнения высказаны также по поводу роли концентрации, температуры, применяемого для карбонизации газа и т. п.

Реакция карбонизации экзотермична, поэтому В. К. Смирнов (5) предлагает «Кроме применения холодного молока, по-видимому, целесообразно применять максимально охлажденные дымовые газы», а Н. С. Торочешников и И. Н. Шокин (6) указывают: «Повышение температуры карбонизации является благоприятным фактором».

Вышеуказанные, а также другие противоречия вызвали необходимость экспериментально изучить условия образования различных модификаций карбоната кальция, при искусственном его получении.

СЫРЬЕ И МЕТОДИКА РАБОТЫ.

В работе применялись следующие исходные материалы:

- 1) химически чистая гидроксид кальция,
- 2) умеренно связанный и рыхлый пресноводный известняк, со средним содержанием примесей: R_2O_3 — 0,35%; Fe_2O_3 — 0,08%; MgO — 0,17%; SiO_2 — 0,06%.

Часть известняка была обожжена в производственных известковообжигательных печах. В среднем количество примесей в этом исходном материале составляет: Al_2O_3 — 0,12%; Fe_2O_3 — 0,01%; SiO_2 — 0,24%; MgO — 0,56%.

Все исходные материалы перед применением переводились в оксид кальция.

После прокаливания и охлаждения исходные материалы гасились и негашеная часть отделялась пропусканием сметанообразной массы через сито или путем седиментации. После этого суспензия или раствор сохранялись в защищенной от доступа углекислоты, плотно закрываемой посуде.

Для карбонизации использовали насыщенный гидратом окиси кальция водный раствор.

Карбонизация велась углекислым газом из баллонов. Газ до введения в реакционную среду промывался дистиллированной водой.

Опыты по карбонизации раствора гидрата окиси кальция проводились в 3-литровых конических колбах из стекла пирекс. Чтобы проследить кинетику карбонизации были проведены опыты при температурах 10°, 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, 70°, 80° и 90°.

В этих опытах был выяснен механизм реакции между гидроксидом кальция и углекислотой, а также условия образования кальцита, арагонита и ватерита.

Насыщенные растворы бикарбоната готовились при обыч-

ной температуре путем карбонизации насыщенного раствора химически чистого гидрата — окиси кальция или же путем карбонизации рыхлых пресноводных известняков. После насыщения раствор, содержащий бикарбонат кальция, фильтрованием отделяли от твердых, суспендированных частиц. Раствор бикарбоната затем разлагали нагреванием.

Опыты получения и разложения бикарбоната кальция помогли выяснить условия образования и существования мало изученной модификации микрокарбоната кальция. Найдены также условия получения чистого арагонита.

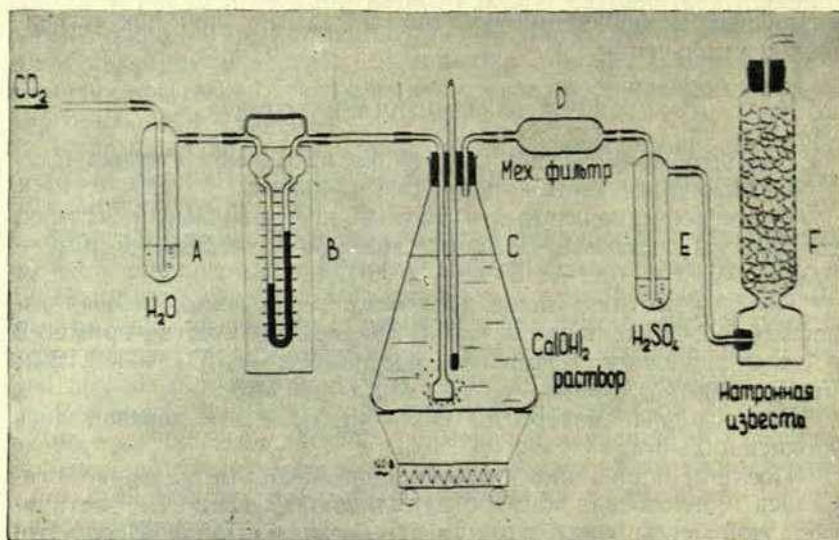


Рис. 1. Схема карбонизации раствора гидрата окиси кальция.

Применяя при карбонизации различные добавки, выяснен также механизм влияния этих добавок и то, какие составные части этих добавок оказывают наибольшее влияние на получаемый материал.

В литературе нет данных о получении ватерита путем карбонизации углекислым газом раствора гидроокиси кальция, поэтому было необходимо опытным путем найти наилучшие условия получения ватерита. Для выяснения условий образования и постоянства ватерита и других модификаций карбоната кальция, были проведены в различных температурных условиях опыты по кинетике карбонизации. Опыты проводились по схеме, приведенной на рисунке 1.

Количество использованного для карбонизации углекислого

газа динамически измерялось с помощью калиброванного реометра (В). Непоглощенная в реакционном сосуде углекислота адсорбировалась натронной известью (F), пройдя предварительно для отделения паров воды через механический фильтр (D), со стеклянной ватой и промывалку (E) с концентрированной серной кислотой. Карбонизация велась в течение одного часа, в отдельных случаях дольше.

Для изучения влияния различных факторов на образование арагонита из растворов бикарбоната кальция создана установка, показанная на рисунке 2.

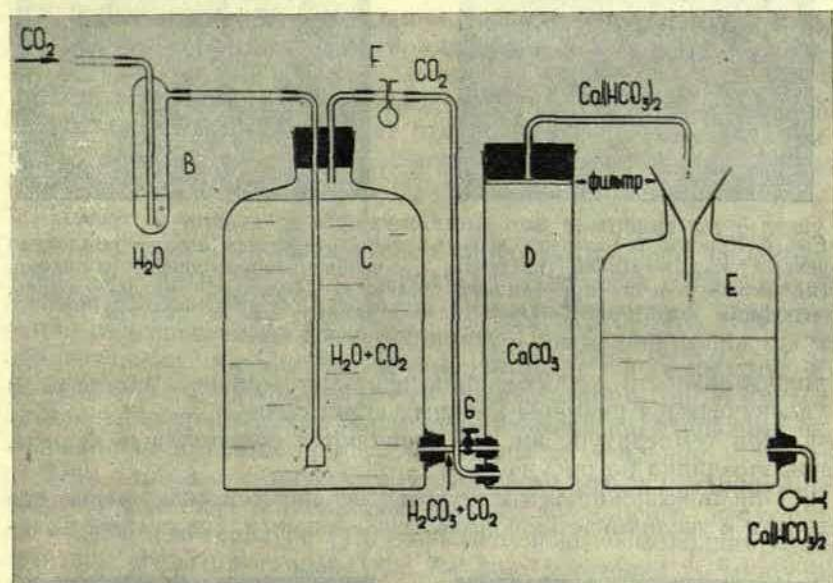


Рис. 2. Установка для получения бикарбоната кальция.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

При карбонизации насыщенного раствора гидроокиси кальция первым появляется некристаллический осадок, начало кристаллизации которого зависит от температуры карбонизации. Перемешивание раствора ускоряет начало кристаллизации, но при этом в осадке увеличивается содержание кристаллов кальция. На рисунке 3 видны полученные при температуре 10° кристаллы ватерита без перемешивания осадка, на рисунке 4 при перемешивании.

Наименее загрязненный кристаллами кальция ватерит получается при карбонизации при температуре 20° , если карбони-

зацию прекращают в момент достижения нейтральной реакции среды. Внешний вид полученного таким образом ватерита виден на рисунке 5.

При температуре 30° кристаллы ватерита уже содержат значительно больше кристаллов кальцита. С увеличением про-



Рис. 3. Кристаллы ватерита, полученные карбонизацией раствора гидроокиси кальция при температуре 10° без перемешивания.

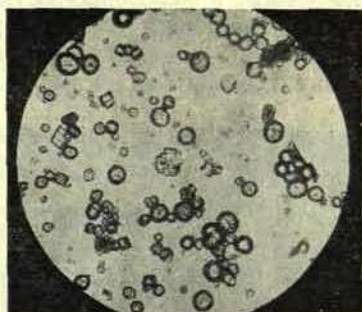


Рис. 4. Кристаллы ватерита, полученные карбонизацией при перемешивании раствора гидроокиси кальция при температуре 10° .

должительности карбонизации исчезают мелкие кристаллы и увеличиваются размеры крупных кристаллов.

При температуре же 40° появляются соматоидные формы, как это видно на рисунке 6.

При повышении температуры уменьшается содержание ватерита и увеличивается содержание кальцита. Кристаллы каль-

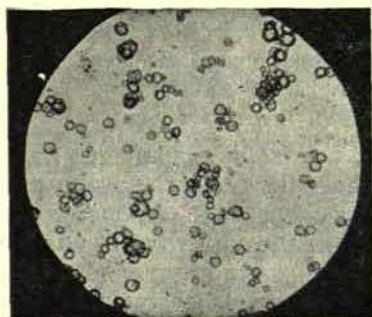


Рис. 5. Кристаллы ватерита, полученные при температуре 20° карбонизацией раствора гидроокиси кальция без перемешивания.

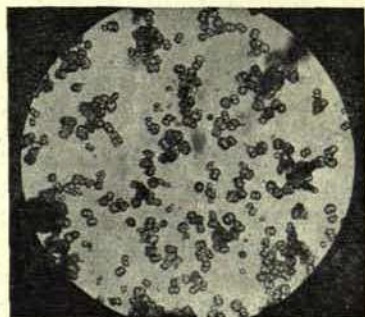


Рис. 6. Вид кристаллов карбоната кальция, полученных при температуре 40° , спустя 20 минут после начала карбонизации.

цита меняют форму ромбоэдра на призму: призмы растут, из одного центра образуя хрупкие агрегаты.

При температуре 50° количество кристаллов-призм увеличивается. Образованию такой формы способствует повышение температуры, а также увеличение времени карбонизации.

Растворимость гидроокиси кальция уменьшается с повышением температуры, поэтому с началом кристаллизации резко уменьшается пересыщенность раствора и вместе с тем и размер кристаллов. Снижение концентрации карбонизируемого раствора разбавлением вызывает уменьшение пересыщенности и при наступлении кристаллизации число зародышей меньше, отсюда следует, что из менее концентрированных растворов выделяются более крупные кристаллы.

При температуре 60° карбонизация насыщенных растворов гидроокиси кальция уже дает отдельные кристаллы, имеющие форму призмы, но наравне с ними присутствуют также еще сферические формы.

После 15-минутной карбонизации при температуре 60° наравне с некристаллическим гелем карбоната кальция присутствуют сферолиты ватерита и кристаллы кальцита с ясно выраженной призматической формой. После 60-минутной карбонизации вид кристаллов мало меняется. Преобладают призмы и образованные ими хрупкие друзы, ромбоэдры и сферолиты. С увеличением продолжительности карбонизации наблюдается растворение кристаллов. После 120-минутной карбонизации на поверхности крупных кристаллов видны изъязвления.

При работе с химически чистыми исходными материалами арагонит при этих температурах не удалось получить, несмотря на то, что в литературе (1) указывается на возможность присутствия его. При температуре 70° еще в течение 20 минут с начала карбонизации наблюдаются кристаллы сферолитной формы и вместе с ними также очень мелкие иголки. Вид этих кристаллов показан на рисунке 7.

По окончании карбонизации продолжительностью 60 минут общая картина почти та же, только размеры кристаллов увеличиваются.

Продолжительность карбонизации имеет большое значение. Так при продолжении карбонизации после достижения нейтральной среды, начинается переход карбоната кальция в раствор в виде бикарбоната. Если раствор после такой карбонизации отфильтровать и нагреть до температуры кипения, выпадает игольчатый арагонит с минимальным содержанием кальцита, обычно в виде ромбоэдров.

Уже при нагревании до температуры 20° начинает выделяться углекислый газ. После достижения температуры 30° на

поверхности раствора начинают образовываться мелкие зародыши кристаллов, которые, погружаясь в раствор, уже при температуре 40—45° формируются как шестиугольные звездочки. Нагревание прекращают при температуре 65°, полученные кристаллы отфильтровывают, обезвоживают абсолютным спиртом

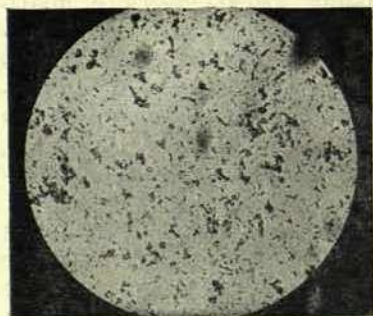


Рис. 7. Микрофото кристаллов карбоната кальция, полученного при температуре 70°, через 20 минут после начала карбонизации.



Рис. 8. Кристаллы микрокарбоната кальция, полученные нагреванием при температуре 65° раствора бикарбоната кальция.

и высушивают при температуре 115°. При кипячении с 3% -раствором нитрата кобальта они дают интенсивную реакцию на арагонит. Вид таких кристаллов показан на рисунке 8. Ввиду того, что условия получения кристаллов отличаются от условий получения ватерита и напоминают полученный Джонстоном, Мервином и Вильямсом (8) карбонат кальция, этот продукт был назван нами микрокарбонатом кальция.

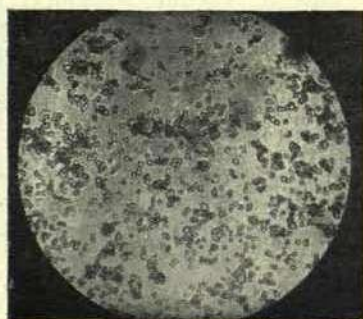


Рис. 9. Кристаллы карбоната кальция, полученные при температуре кипения из раствора бикарбоната кальция.

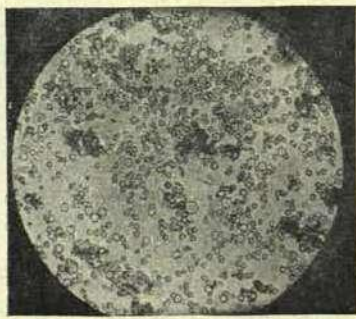


Рис. 10. Кристаллы карбоната кальция, осажденного из раствора бикарбоната при температуре кипения.

При дальнейшем нагревании полученного фильтрата до кипения в течение 10 минут, получаются мелкие чечевицевидные кристаллики, дающие с раствором нитрата кобальта такую же интенсивную реакцию. Величина и вид кристаллов напоминают находящиеся в центре звездочек предыдущего образца чечевицевидные ядрышки. Это видно на рисунке 9.

При нагревании и продолжительном кипячении раствора бикарбоната были получены кристаллы шестиугольной формы, показанные на рисунке 10.

Такие кристаллы дают слабую реакцию на арагонит с раствором нитрата кобальта. Если раствор бикарбоната предварительно разбавить дистиллированной водой на $\frac{1}{3}$, то начинающаяся при температуре 65° кристаллизация дает кристал-



Рис. 11. Кристаллы микрокарбоната кальция.



Рис. 12. Кристаллы арагонита, полученные при медленном разложении раствора бикарбоната слабой концентрации.

лы, имеющие форму звездочек (рисунок 11). По достижении температуры кипения раствора одновременно образуются также иглы арагонита и отдельные ромбоэдры кальцита.

Довольно часто наблюдаются случаи, когда к половине такой звездочки приросла игла арагонита.

При нагревании раствора бикарбоната первые кристаллы всегда появляются на поверхности жидкости. Если поверхность покрыть пленкой масла, образование кристаллов на поверхности затрудняется. Обычно на поверхности жидкости, а также на стенках сосуда, обращенных к нагревательному прибору, образуются главным образом кристаллы кальцита. Разбавление раствора и замедленное нагревание способствуют, как это видно на рисунке 12, увеличению размеров кристаллов.

При быстром нагревании насыщенного раствора бикарбоната с началом кристаллизации вблизи температуры кипения,

образуются кристаллы арагонита меньших размеров, как это видно на рисунке 13.

Если прилить к одному литру раствора бикарбоната при обычной температуре 10 мл этилового спирта и нагреть, получаются главным образом кристаллы кальцита, как это видно из рисунка 14.



Рис. 13. Кристаллы арагонита из насыщенного раствора бикарбоната кальция.



Рис. 14. Кристаллы кальцита, полученные из раствора бикарбоната в присутствии этилового спирта.

Если такое же количество спирта прилить к нагретому до температуры 85° раствору в момент начала кристаллизации, образуются кристаллы арагонита. (Рис. 15).

Если с началом кристаллизации уменьшить степень нагрева, можно получить псевдоформы на разных стадиях развития (рисунок 16).

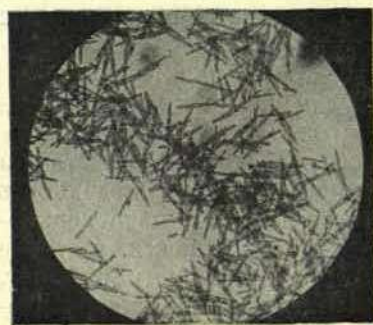


Рис. 15. Кристаллы арагонита, полученные из раствора бикарбоната в присутствии этилового спирта (при температуре кипения).



Рис. 16. Псевдоформы карбоната кальция на разных стадиях развития и кристаллы арагонита.

Нестабильные (псевдо-) формы карбоната кальция образуются, если среда не содержит зародышей кристаллов. Псевдоформы из растворов бикарбоната образуются при температуре 65° , а арагонит вблизи температуры кипения. Чем более пересыщен раствор, тем больше поверхность кристаллов арагонита.



Рис. 17. Арагонит из раствора бикарбоната (пресноводный известняк).



Рис. 18. Различные формы карбоната кальция.

Сходного вида арагонит, с большой удельной поверхностью, получается из насыщенного раствора бикарбоната, приготовленного из пресноводного известняка (рис. 17).

Если во время нагревания бикарбоната уменьшить давление, получают только кристаллы кальцита. Если давление повысить до атмосферного при температуре 60° из раствора кристаллизуются шестиугольные звездочки. При нагревании до



Рис. 19. Кристаллы арагонита из раствора бикарбоната в присутствии гуммиарабика.



Рис. 20. Кристаллы карбоната кальция из раствора бикарбоната в присутствии ионов сульфата.

температуры 95° начинается бурная кристаллизация. Если в этих условиях снизить давление до первоначального, получают смесь кристаллов разной формы, как это видно на рисунке 18.

Если при обычной температуре прибавить на литр насыщенного раствора карбоната кальция 0,05 г гуммиарабика (или столярного клея), при температуре 65° начинают появляться первые кристаллы и при температуре 94° бурно растут кристаллы вида, показанного на рис. 19.

При прибавлении к горячему раствору бикарбоната раствора сульфата кальция (или сульфата калия) образуются ветвистые кристаллы (рис. 20.)

Если к горячему (90°) раствору бикарбоната прилить немного раствора карбоната аммония, бурно кристаллизуются ветвистые и звездчатые кристаллы, как это видно на рисунке 21.



Рис. 21. Кристаллы карбоната кальция из горячего раствора бикарбоната в присутствии карбоната аммония.

Микроснимки во всех случаях получены при увеличении в 380 раз.

Опыты карбонизации показали, что наиболее устойчивая модификация карбоната кальция образуется прямо или через посредство какой-либо менее устойчивой модификации. При более низких температурах, при которых еще возможно существование гексагидрата карбоната кальция (ниже 20°), кальцит образуется из гексагидрата. Выше этой температуры кальцит может образоваться или непосредственно из пересыщенного раствора, или же путем кристаллизации геля карбоната кальция. До температуры 40° наблюдается образование ромбоэдров кальцита. Выше этой температуры вместе с ромбоэдрами появляются соматонидные формы, в которых доминирует призма. С повышением температуры увеличивается скорость реак-

ции, растворимость гидроокиси кальция и углекислого газа уменьшается, а карбоната кальция увеличивается. С началом кристаллизации пересыщенность раствора резко уменьшается и поэтому при более высокой температуре образуются более мелкие кристаллы кальцита. Если число зародышей кристаллов не слишком велико, на имеющихся зародышах, как субстрате, образуются агрегатные соматоидные формы согласно закону геометрического отбора.

При низких температурах и в разбавленных средах образуются более крупные кристаллы. При карбонизации при повышенных температурах растворов, насыщенных гидроокисью кальция при более низких температурах, уменьшается растворимость гидроокиси кальция и часть ее осаждается. На гидроокиси, как на субстрате кристаллизуется кальцит, во всех случаях, даже если карбонизация проводится при температуре 90° и выше. Образование кальцита зависит также от произведения растворимости, рН среды и температуры.

Арагонит образуется при повышенных температурах. Обычно содержащий арагонит карбонат кальция удавалось получить при карбонизации раствора гидроокиси кальция, если температура среды превышала $+70^\circ$. В этом случае арагонит образуется в сравнительно небольшом количестве. Большее содержание арагонита в осадке наблюдается при карбонизации растворов гидроокиси кальция при температурах 80° и 90° и выше. С повышением температуры содержание арагонита увеличивается. В присутствии других кристаллов (кальцита, суспензии и др.) при карбонизации раствора гидроокиси кальция при любых температурах не удается получить свободный от кальцита арагонит.

Арагониту присуща несколько меньшая энергия образования, чем кальциту. Это может явиться причиной, благоприятствующей образованию арагонита при повышенной температуре. Кроме того, при более высокой температуре уменьшается разность в растворимости в воде кальцита и арагонита.

Свободный от модификации кальцита арагонит удается получить при нагревании насыщенного при обычной температуре раствора бикарбоната кальция, если кристаллизация начинается при температуре близкой к 100°

Попытки получения по возможности чистого ватерита карбонизацией при обычной температуре раствора гидроокиси кальция показали, что важнейшими факторами являются температура карбонизации и рН среды. При температуре ниже $+20^\circ$ чистый ватерит получить не удастся из-за образования гексагидрата кальция, менее устойчивого, чем ватерит. При 20° гексагидрат больше не образуется из геля карбоната каль-

дия, почему при этой температуре удается получить ватерит с минимальным содержанием кальцита или без последнего. В условиях этой температуры из пересыщенной среды в первую очередь осаждается гель некристаллического карбоната кальция. Из геля выделяется кристаллический карбонат кальция. При 540-кратном увеличении под микроскопом можно различить появление первых зародышей кристаллов через 20—25 минут после начала карбонизации. В этот момент раствор показывает слабо щелочную реакцию (индикатор нейтральный красный).

Карбонизацию прекращают в тот момент, когда в микроскопическом препарате больше не видно аморфных осадков. В этом случае всегда получают кристаллический карбонат кальция с высоким содержанием ватерита, по большей части свободный от кальцита.

Побген (7) отмечает, что при приготовлении ватерита по методам, приводимым в литературе, из раствора солей (ацетата кальция и карбоната калия) в воде «следует по возможности избегать выпадения карбоната кальция в гелеобразном виде, так как тогда образуются зародыши кальцита». И в этом случае зародыши кальцита являются следствием присутствия гексагидрата карбоната кальция, так как температурные условия (0°) благоприятны для их образования.

При карбонизации гидроокиси кальция углекислым газом в водных растворах при температуре 30° в составе полученных кристаллов карбоната кальция содержится уже меньше ватерита. При более высокой температуре, например, при 60°, его содержится еще менее. Причиной этого, очевидно, является резкое снижение растворимости гидроокиси кальция и углекислого газа с повышением температуры.

Точно также изменяется соотношение растворимости гидроокиси кальция и углекислого газа. По справочным данным при температуре 0° растворимость углекислого газа в 2 раза больше растворимости гидроокиси кальция, при температуре 22° растворимость одинакова, а при 60° растворимость углекислого газа уже в 2 раза меньше растворимости гидроокиси кальция.

Главной причиной отсутствия ватерита очевидно является снижение концентрации, т. е. при применении столярного клея и других подобных добавок, увеличивающих растворимость в воде гидроокиси (также карбоната), удается получить ватерит и при температурах выше 65°

То обстоятельство, что ватерит легче образуется в щелочной среде, указывает на большую роль рН среды.

При нагревании чистого водного раствора бикарбоната кальция при температурах 60—65° образуется ми-карбонат

кальция в виде шестиугольных звездочек и пластинок с чечевицеобразным ядром в центре.

Ватерит и ми-карбонат кальция по мнению некоторых авторов являются одной и той же псевдоформой карбоната кальция.

Образование ми-карбоната кальция наблюдается в слабо кислой среде и в этих условиях среды и температуры он сравнительно устойчив. При температуре кипения воды он постепенно распадается — растворяется. Удаётся наблюдать, как

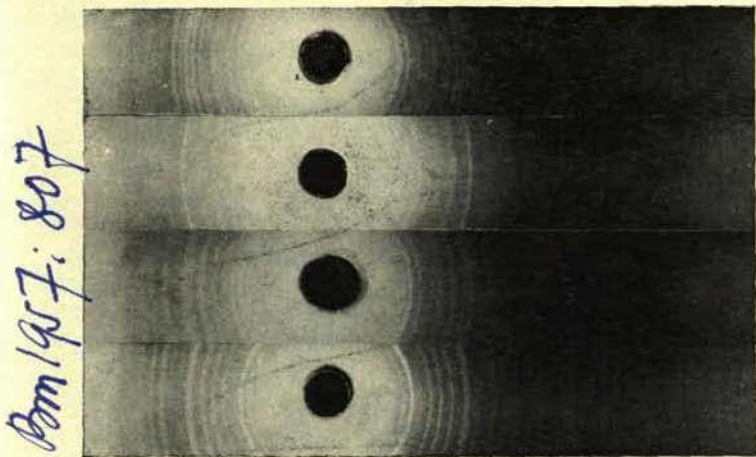


Рис. 22. Рентгенограмма карбоната кальция: 1 — Уральский арагонит, 2 — ми-карбонат кальция, 3 — ватерит из раствора гидроокиси кальция, 4 — кальцит.

кристаллы арагонита, имеющие форму стержней, срastaются с шестиугольными звездочками ми-карбоната.

Шестиугольная звездочка ми-карбоната кальция является положительным одноосевым кристаллом гексагональной системы. Показатель преломления $\alpha = 1,550$ (в нитробензоле). Из раствора гидроокиси кальция путем карбонизации полученные сферолиты ватерита являются отрицательными одноосными кристаллами тригональной системы. Показатель преломления $\gamma = 1,584$ (в анилине). Интересно отметить, что обе эти формы дают полностью идентичные рентгенограммы. (Рис. 22).

С помощью дифференциального термографического метода определена температура перехода ватерита. Из раствора гидроокиси кальция путем карбонизации полученный ватерит

при температуре 419—485° переходит в кальцит. (Рис. 23а). Переход экзотермичен с максимумом при температуре 459°. Подобный эффект перехода дает также ватерит, полученный осаждением из растворов солей. В последнем случае переход наблюдается при температуре 444—504° с максимумом 482° (Рис. 23б). Величина взятой навески влияет на высоту подъема в термограмме. Размеры кристаллов взятого вещества и скорость нагревания определяют диапазон температуры перехода.

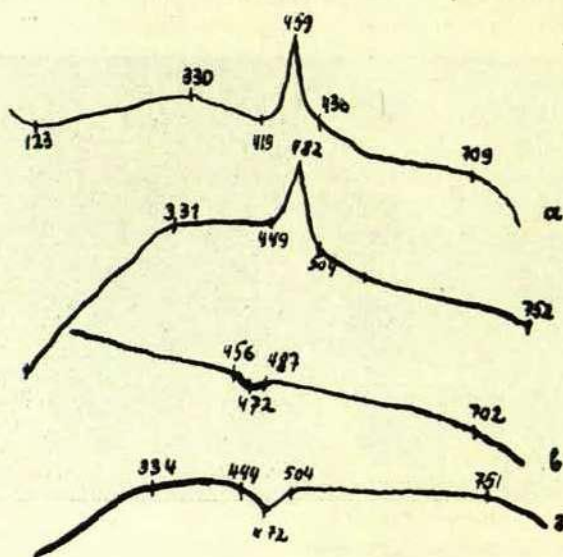


Рис. 23. Термограммы превращения карбоната кальцита а, б — ватерит, в и г — арагонит.

На последнюю оказывает влияние также присутствие других веществ.

Термографически определено также превращение арагонита в кальцит (Рис. 23в). Наряду с искусственно полученным, опыт превращения проведен также с чистым естественным (Уральским) арагонитом. Превращение этого арагонита происходило при температуре 444—504°. Переход эндотермичен с минимумом при температуре 472°. (Рис. 23г).

Испробованные при карбонизации добавки можно подразделить на 1) активные и 2) мало активные.

Активность может выражаться как в стимулировании роста кристаллов, так и в задержке роста. Действие добавок вто-

рого рода труднее наблюдать. Из примененных неорганических добавок наиболее активными оказались растворимые хлориды и сульфаты (9).

Во всех случаях в присутствии хлоридов образуются очень мелкие кристаллы кальцита.

Наблюдаемый от присутствия хлоридов эффект совершенно противоположен отмеченному в литературе, когда карбонат кальция осаждается из растворов солей.

Опыты карбонизации растворов гидрата окиси кальция в присутствии сульфата показали стремление кристаллов к образованию соматоидных форм, схожих с арагонитом. Эти кристаллы часто и принимались за арагонит.

В щелочной среде присутствие сульфата также оказывает иное действие, чем в среде нейтральной или слабо кислой.

Действие хлористого магния аналогично действию хлористого калия и натрия. При карбонизации раствора гидрата окиси кальция в присутствии сульфата магния образуются такие же соматоидные агрегаты, как и в присутствии любого другого сульфата. Образование арагонита не наблюдалось.

Присутствие сульфата кальция оказывает действие, в известной мере отличное от сульфата магния. Это объясняется следующим. В растворе часть гидрата окиси кальция находится в диссоциированном состоянии. Если в этой, находящейся в состоянии равновесия системе, увеличивают число ионов кальция добавкой сульфата кальция, равновесие нарушается и происходит сдвиг в направлении уменьшения действия добавки. Это возможно за счет уменьшения количества диссоциированного гидрата окиси кальция. Если раствор до внесения добавки уже был насыщен, то при пересыщении его известное количество гидрата окиси кальция выпадает в осадок. При карбонизации такого раствора кристаллизация идет так же, как и в случае карбонизации суспензии. Если после прибавления добавки раствор не становится насыщенным, наблюдать изменение эффекта карбонизации невозможно и карбонизация протекает так же, как и в присутствии сульфата магния.

Из других добавок следует отметить сильное влияние красящих веществ. Они действуют аналогично хлоридам, только значительно сильнее. Добавка красителей ни в одном случае не вызвала образование арагонита.

В присутствии белков и углеводов образуются сферолиты даже при высоких температурах. Так при 65° в присутствии столярного клея получают кристаллы ватерита. Аналогичный эффект оказывает гуммиарабик.

1. При карбонизации раствора гидроокиси кальция модификация образующихся кристаллов, а также габитус, величина, степень агрегации и удельная поверхность зависят от температуры карбонизации и присутствия посторонних веществ.

2. Если карбонизируемая среда содержит примеси, которые могут служить зародышами кристаллизации, то при всех температурах до 100° образуется кальцит.

3. Переход неустойчивых кристаллических модификаций в кальцит ускоряется с удлинением срока нахождения их в растворе, повышением температуры и присутствием посторонних веществ.

4. Если в растворе отсутствуют зародыши, вызывающие кристаллизацию, то из раствора выделяется некристаллический карбонат кальция.

5. В пределах температуры образования кристаллов гексагидрата карбоната кальция образование ватерита не происходит.

6. При карбонизации раствора гидроокиси кальция, не содержащего зародышей кристаллов, чистый ватерит можно получить при температуре 20°. Повышение температуры и увеличение срока карбонизации в нейтральной или слабо кислой среде способствует быстрому переходу ватерита в кальцит без изменения внешней кристаллической формы.

7. Образование и существование ми-модификации в слабо кислой и нейтральной среде можно объяснить растворимостью карбоната кальция. С повышением температуры последняя увеличивается.

8. Рентгенографически ватерит и ми-карбонат кальция идентичны.

9. При карбонизации раствора гидроокиси кальция до 40° образуются отдельные кристаллы. Выше этой температуры из растворов появляются соматоиды — агрегаты.

10. Присутствие растворимых хлоридов и сульфатов влияет на форму кристаллов и изменяет удельную поверхность. Хлориды увеличивают количество кристаллов и уменьшают их размеры. Сульфаты снижают количество кристаллов и способствуют образованию соматоидов, подобных арагониту. Обе эти добавки могут иметь производственное значение.

11. Белковые вещества и углеводы увеличивают растворимость гидроокиси кальция и при повышенной температуре способствуют образованию неустойчивых модификаций. Наибольшее влияние оказывают столярный клей и гуммиарабик.

12. Добавки хорошо растворимых красителей в нейтральной и щелочной среде оказывают сильное влияние на кристаллизацию. Влияние тождественно, но значительно сильнее выражено, чем в случае добавок хлоридов.

13. Присутствие иона магния не мешает, но и не способствует образованию арагонита.

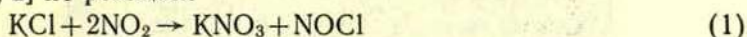
ЛИТЕРАТУРА.

1. *W. L. de Keyser et L. Degueldre*, Bull. Soc. chim. Belg. 59, 40, 1950.
2. *А. И. Цветков*, Труды института геол. наук, 120, 4, 1949.
3. *F. K. Meyer*, Chemie der Erde 6, (42), 239, 1939.
4. *M. J. Stolkovski*, Comt. rend. 225, 312, 1947.
5. *В. К. Смирнов*, Местн. строит. мат. № 3/4, стр. 21, 1945.
6. *Н. С. Торочешников и И. Н. Шокин*, Труды Моск. Хим. тех. инст. им. Д. И. Менделеева, вып. 9, стр. 71, 1947.
7. *Th. Pobeguin*, Chim. analyt. 36, Nr. 8, 203, 1954.
8. *J. Johnston, H. Merwin and E. Williamson*, Am. J. Sci. 41, 473, 1916.
9. *А. Иевиньш, Ф. Ошис, Э. Мареус*, Вестник АН Латв. ССР, 1955, № 2 (9) 99.

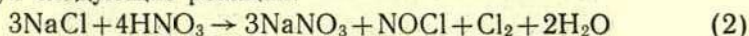
Л. Осипов и А. Иевиньш

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ НИТРАТА НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСИ ЖЕЛЕЗА

При действии газообразной или жидкой двуокиси азота на хлористый натрий или калий образуется соответствующий нитрат [1, 2] по реакции:

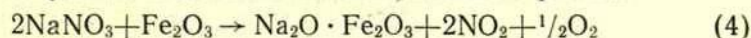


Другой метод конверсии хлористого натрия в нитрат, в основном для получения хлора, применяется уже более десяти лет [3, 4]. В этом случае работают с 65 % азотной кислотой используя следующие реакции:



Упомянутый метод получения нитратов, при условии использования хлора, является наиболее экономичным [5, 6].

Сочетание этого способа получения нитрата натрия с его термическим разложением, в присутствии некоторых веществ, способствующих выделению окислов азота по реакции



может иметь интерес при изучении возможностей получения едкого натра из хлористого натрия термическим путем [7].

На реакцию (4) обратил внимание уже Лунге [8]. Эта реакция положена в основу некоторых патентов [9, 10].

Сравнительно слабое освещение, в литературе, количественной стороны реакции (4) послужило основой для более детального исследования.

Термическое разложение как чистого нитрата натрия, так и его смесей проводилось в трубчатой электропечи. Во время опытов, через установку просасывался воздух. Окислы азота, выделившиеся при нагревании, поглощались в 2% растворе перекиси водорода и общее количество их определено титрованием образовавшейся азотной кислоты. Выделившееся количество окислов азота дано в пересчете на азотную кислоту в процентах от теоретически возможного выхода.

Для определения выхода едкого натра, остаток после нагревания измельчался и обрабатывался кипящей водой. Прозрачный раствор титровался соляной кислотой в присутствии метил красного.

Ввиду сильно корродирующего действия окиси натрия и нитрита натрия при повышенной температуре затруднения возникли при выборе материала для термического разложения нитрата натрия.

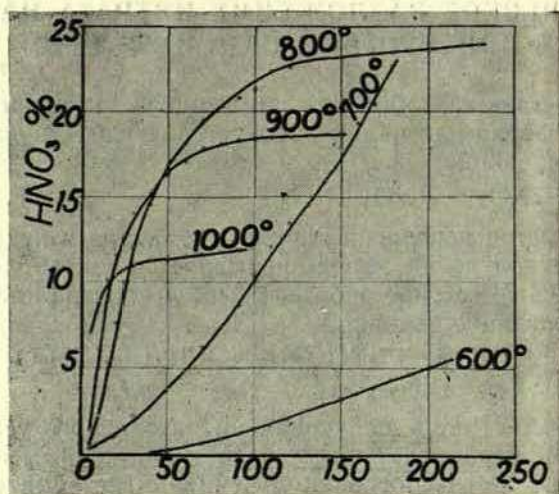


Рис. 1. Выход азотной кислоты при изотермическом нагревании нитрата натрия.

Все далее описанные опыты проделаны в синтеркорундовом тигле с плотным черепком. Этот материал оказался наиболее стойким.

Чистый нитрат натрия при его нагревании выделяет кислород, азот и окислы азота. Количество выделенных окислов азота зависит от ряда факторов как — материал тигля, режим нагревания, величина навески и т. д.

При изотермическом нагревании нитрата натрия получен выход азотной кислоты, который показан на рис. 1.

Оптимальной температурой для получения миксимального выхода азотной кислоты, а именно 23,9% является 800°. Дальнейшее повышение температуры вызывает снижение выхода азотной кислоты, что частично связано с диссоциацией окиси азота.

Нитрат натрия в смеси с окислом железа (на 1 моль NaNO_3 взято 1,1 моль $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) при таких же условиях как в опытах с чистым нитратом натрия, выделяет значительно больше окислов азота. Выход азотной кислоты при изотермическом нагревании смеси показан на рис. 2.

Из кривых на рис. 2 следует, что выход азотной кислоты в присутствии окиси железа увеличивается в 3,5 раза, доходя до 84,4%. Большое значение на выход азотной кислоты имеет ко-

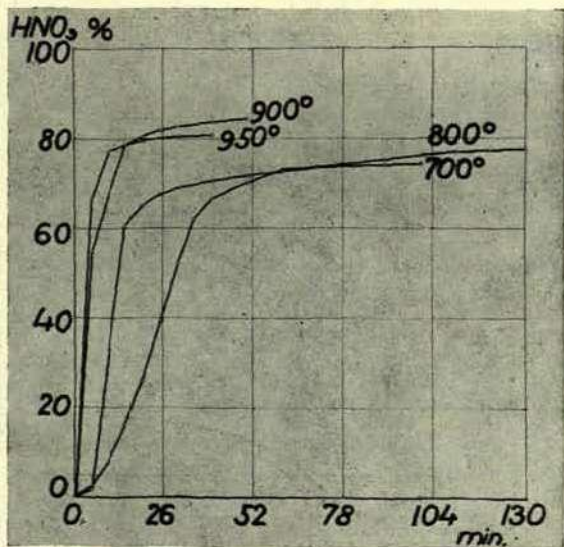


Рис. 2. Выход азотной кислоты при изотермическом нагревании смеси нитрата натрия с окисью железа.

личество окиси железа, как это видно из рис. 3. Показанные на рис. 3 кривые выхода азотной кислоты (сплошные линии) получены, нагревая нитрат натрия с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Цифры на кривых дают состав смесей в молях — $\text{NaNO}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$. Штриховыми линиями показана скорость повышения температуры при нагревании смеси.

Реакции между окисью железа и продуктами термического разложения нитрата натрия происходят между твердой и жидкой фазами.

Присутствие окиси железа в малых количествах (0,1 моль) не влияет на выход азотной кислоты. Из этого можно заключить, что она действует не каталически, а реакция идет с образованием феррита натрия (реакция 4).

Из кривых рис. 3 видно, что увеличение окиси железа в смеси значительно изменяет ход термического разложения нитрата натрия, на что указывает возрастающий выход азотной кислоты, доходящий до 76,2% из смеси 1 моль NaNO_3 на 2 моля $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Дальнейшее увеличение окиси железа больше практически уже не влияет на выход азотной кислоты.

Остаток после прокаливании при обработке кипящей водой легко гидролизуется. Таким путем удалось получить едкий натр до 98,3% от теоретически возможного.

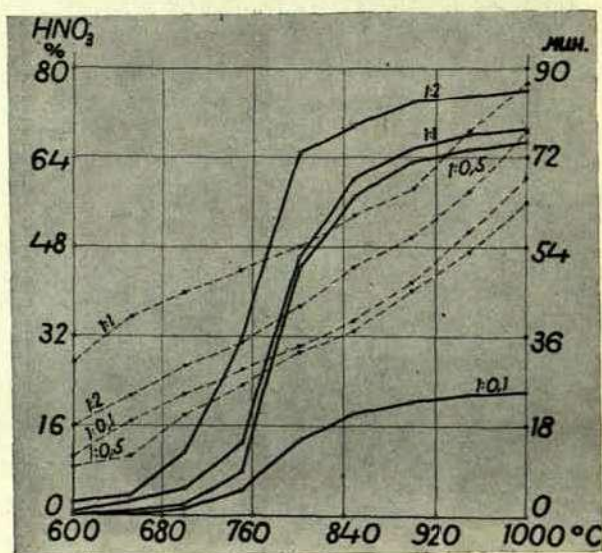


Рис. 3. Зависимость выхода азотной кислоты от количества $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в смеси.

Медленное нагревание как чистого нитрата натрия, так и его смесей с окисью железа увеличивает выход азотной кислоты при более низких температурах. Так, медленным повышением температуры в течение 96 минут до 750° получен выход азотной кислоты 74,4%, в то время как достижение этой температуры в течение 27 минут давало только 16,5%.

Количество выделившихся окислов азота в значительной степени зависит от модификации применяемой окиси или гидрата окиси железа, как это видно из рис. 4 и колеблется в пределах от 46,3 до 89,9%.

Смеси нитрата натрия с гидратами окиси железа дают несколько повышенный выход азотной кислоты в интервале тем-

ператур 400—600°. Основное же количество окислов азота как в случае окиси, так и гидрата окиси независимо от модификации, выделяется до 850°.

В случае γ -FeO(OH) уже при 300° наблюдается выделение (9,7%) окислов азота как это видно на рис. 5 (кривая 105). Упомянутое явление объясняется тем, что при переходе γ -FeO(OH) в γ -Fe₂O₃ освобождается водяной пар, который способствует выделению окислов азота. Смесь же нитрата натрия с γ -Fe₂O₃ начинает выделять окислы азота только при 350°.

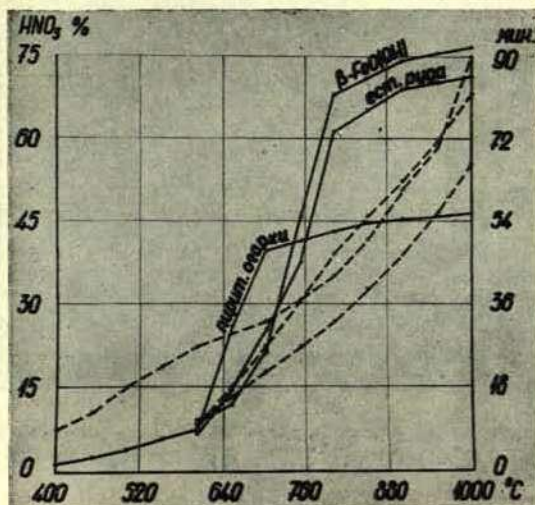


Рис. 4. Зависимость выхода азотной кислоты от применяемой окиси или гидрата окиси железа.

Примеси окисей кальция, магния или кремния в пределах от 1—5%, в смесях нитрата натрия с окисью железа вызывают понижение выхода азотной кислоты на 13—16%. Добавка к смеси двуокиси марганца способствует выделению окислов азота.

Нагревание смеси нитрата натрия с окисью азота в присутствии водяного пара значительно увеличивает выход азотной кислоты. Опыты были поставлены с перегретым, до 250—280°, водяным паром, вес которого превышал навеску смеси.

Результаты полученные при нагревании смеси нитрата натрия с α -Fe₂O₃ в присутствии водяного пара помещены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что присутствие перегретого водяного пара дает самый большой выход азотной кислоты. При гидро-

лизе остатка после нагревания кипящей водой выход едкого натра получен 92,3%.

Часть окиси натрия при нагревании смеси, выше 800°, сублимируется, а другая часть остается в осадке при гидролизе феррита натрия.

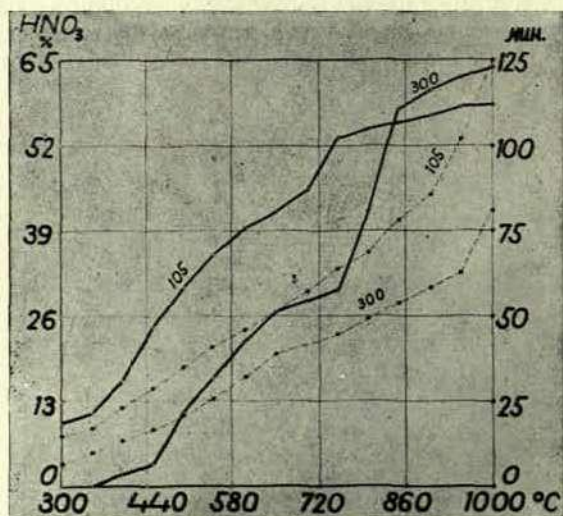


Рис. 5. Выход азотной кислоты при нагревании нитрата натрия с γ -FeO(OH) (кривая 105) и γ -Fe₂O₃ (кривая 300).

Таблица 1.

Выход азотной кислоты при нагревании смеси нитрата натрия с окисью железа в присутствии водяного пара.

Максимальная температура нагревания, °C	Температура подачи водяного пара, °C	Продолжительность нагревания в мин.	Выход HNO ₃ 0/0
900	600	35	92,5
800	600	40	95,7
800	500	44	96,4
700	700	46	79,9
600	600	40	29,2

Изменение только относительной влажности просасываемого через установку воздуха на выход азотной кислоты влияет незначительно. При насыщенном состоянии воздуха выход увеличивается на несколько процентов по сравнению с абсо-

лютно сухим воздухом. Малое увеличение выхода азотной кислоты, при незначительном количестве водяного пара в воздухе указывает на то, что действие водяного пара не является каталитическим.

Повторное применение окиси железа увеличивает выход азотной кислоты. Регенерированная (бывшая в употреблении) окись железа кроме α -Fe₂O₃ содержит также и γ -FeO(OH), который образуется при гидролизе феррита натрия. γ -FeO(OH), как это видно из рис. 5, способствует выделению окислов азота даже при 300°. Разное действие на нитрат натрия, в особенности до 700° (см. табл. 2), регенерированной и впервые употребляемой α -Fe₂O₃, можно объяснить присутствием γ -FeO(OH) и ее переходом в γ -Fe₂O₃.

Таблица 2.

Влияние регенерированной окиси железа на выход азотной кислоты и едкого натра

Смесь	Максимальная температура нагрева °С	Продолжительность нагрева в мин.	Выход HNO ₃ %	Выход NaOH %
NaNO ₃ с регенерированной окисью железа α -Fe ₂ O ₃ + γ -FeO(OH)	900	65	87,0	96,4
	800	62	86,9	99,8
	700	52	27,7	27,2
NaNO ₃ в первый раз употребляемой окисью железа (α -Fe ₂ O ₃)	900	62	80,7	94,1
	800	64	78,2	98,3
	700	49	10,4	15,6

ВЫВОДЫ.

1. Присутствие окиси железа, при нагревании нитрата натрия, значительно увеличивает выход азотной кислоты.
2. Выход азотной кислоты зависит от количества и от модификации окиси или гидрата окиси железа. Максимальный выход азотной кислоты дает α -Fe₂O₃.
3. Присутствие гидратной воды повышает активность окиси железа при низких температурах.
4. В присутствии перегретого водяного пара выход азотной кислоты достигает 96,4%, а едкого натра — 92,3%.
5. Примеси окиси кальция, магния или кремния понижают выход азотной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА.

1. *И. А. Миркин*, Ж. Хим. пром., 4, 351, (1931).
2. *Д. А. Эпштейн, Л. А. Чиркова, И. И. Попилова*, Ж. Хим. пром., 4, 5 (1947).
3. *J. Gordon*, Хим. и хим. техн., 4, 71 (1954).
4. *Реф. ж.*, 10, 227 (1954).
5. *М. Е. Позин*, Технология минеральных солей, Госхимиздат, стр. 619 (1949).
6. *С. И. Вольфович, А. П. Егоров, Д. А. Эпштейн*, Общая химическая технология, т. 1, Госхимиздат, стр. 469, (1953).
7. *Л. Осипов, А. Иевиньш*, Известия АН Латв. ССР, 1954, 7, 84
8. *G. Lunge*, Soda-Industrie III, 268—73 (1909).
9. *G. Lunge, C. Lyte*, DRP Nr. Nr. 74487, 74534 (1893).
10. *F. M. Lyte*, Cbl., 1, 357 (1892).

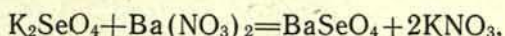
Я. Я. Саука, С. К. Апинит, Г. В. Озолинь

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕЛЕНАТА БАРИЯ $BaSeO_4$

Селенат бария $BaSeO_4$ в виде хорошо развитых кристалликов величиной до 4 мм впервые получен Мишелем [1] путем медленного охлаждения сплава $Na_2SeO_4 + BaCl_2 + NaCl$. Им проведены первые кристаллографические исследования. Селенат бария этим методом был получен позже повторно для исследования других его свойств [2]. Из водных растворов, по работам известным в литературе, получается мелко кристаллический продукт [3, 4].

В своей работе авторы поставили себе целью получить селенат бария из водных растворов в виде отдельных более крупных кристаллов и изучить их кристаллографически и рентгенографически.

Ввиду малой растворимости более крупные кристаллики селената бария получены согласно обменной реакции:



проведенной медленно при помощи конвекционных потоков и диффузии [5, 6, 7]. Общий объем воды, в котором протекала реакция ≈ 2 л. Количество исходных веществ: ≈ 8 г K_2SeO_4 и $\approx 9,52$ г $Ba(NO_3)_2$. Медленное перемешивание растворов длилось около 2—3 месяцев. В течение этого времени на стенках сосудов образовались хорошо развитые блестящие кристаллики.

Форма кристаллов до некоторой степени менялась от концентрации реагирующих веществ. Из разбавленных растворов обыкновенно получались кристаллики в виде ромбических пластинок. При усилении концентрации исходных веществ число сростков увеличивалось. По окончании роста кристаллики снимались со стенок стакана, промывались водой и высушивались при комнатной температуре.

Состав кристаллов был проверен определением BaO. Навеска BaSeO₄ повторно выпаривалась на водяной бане, концентрированной HCl, и барий осаждался серной кислотой.

	Найдено	Вычислено
BaO	54,12%	54,70%

Значительное отклонение результата можно объяснить сильно выраженными адсорбционными свойствами осадка.

Кристаллы селената бария чаще всего имели формы, показанные на рис. 1.

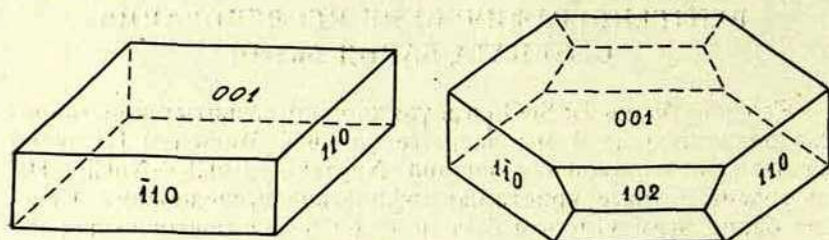


Рис. 1. Кристаллы селената бария.

Кристаллографические измерения проведены на двукружном гониометре. Обозначение осей в кристаллах при этом выбрано таким, чтобы полученные величины (соотношение кристаллографических осей, постоянные решетки) совпали с соответствующими величинами для сульфата бария. Средние числа измеренных 10 кристаллов даны в таблице.

Символ	Измеренные		Вычисленные	
	φ	ρ	φ	ρ
001	0°00'	90°36'	0°00'	90°00'
102	0°00'	51°00'	0°00'	—
110	38°23'	0°31'	—	0°00'

Из результатов измерений следует, что кристаллы принадлежат к классу ромбической дипирамиды. Из рисунка видно, что они характеризуются сильно развитым третьим пинакоидом {001}. Без двух показанных форм в некоторых препаратах наблюдались кристаллы, у которых были развиты грани {100} и грани призмы первого рода {OKI}. Отношение кристаллографических осей:

$$a_0 : b_0 : c_0 = 0,792 : 1 : 1,283.$$

Значение оси c_0 здесь удвоено, учитывая уже известное в литературе отношение кристаллографических осей для селената бария [1]: $0,8088 : 1 : 1,3060$.

Как видно, полученные числа хорошо согласуются с уже известными.

Для определения постоянных решетки медным излучением были сняты рентенограммы монокристалла вокруг трех основных направлений. Постоянные решетки вычислены из расстояния между слоевыми линиями. Получены следующие числа:

$$a = 8,98 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad b = 5,66 \pm 0,03 \text{ \AA} \quad c = 7,35 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

Из постоянных решетки следует отношение рентгенографических осей:

$$a : b : c = 1,587 : 1 : 1,299$$

Оно хорошо согласуется с отношением кристаллографических осей, вычисленным, исходя из измерений на двукружном гониометре. Необходимо лишь увеличить в два раза кристаллографическую ось a_0 по сравнению с рентгенографической:

$$a : b : c = 2a_0 : b_0 : c_0.$$

Плотность селената бария определена несколькими исследователями (4,75[1], 4,67[3], 4,61[8]). Как видно, эти числа заметно отличаются друг от друга. Ввиду этого плотность определена сызнова. В пикнометре с бромбензолом получено $d_{25} = 4,754 \pm 0,004$, что полностью совпадает с числом, полученным Мишелем (4,75) [1]. Отсюда число молекул в элементарной ячейке:

$$N = \frac{a \cdot b \cdot c \cdot d}{M \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}} = 3,84 \approx 4.$$

Полученные для селената бария величины очень сходны с соответствующими величинами для сульфата бария

$$(a = 8,85 \text{ \AA}, b = 5,43 \text{ \AA}, c = 7,13 \text{ \AA}; \\ a : b : c = 1,6304 : 1 : 1,3136) \quad [9]$$

Впервые на большое сходство этих соединений указал Мишель [1], базируясь на кристаллографических данных. Очевидно эти соединения имеют тождественное строение.

ВЫВОДЫ.

1. Обменной реакцией между селенатом калия и нитратом бария в водном растворе получен селенат бария в виде отдельных хорошо образованных кристаллов.

2. Кристаллы селената бария принадлежат к классу ромбической дипирамиды. Отношение кристаллографических осей

$$a_0 : b_0 : c_0 = 0,792 : 1 : 1,283.$$

3. Постоянные решетки: $a = 8,98 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 5,66 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c = 7,35 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Отношение рентгенографических осей $a : b : c = 1,587 : 1 : 1,299$. Число молекул в элементарной ячейке 4.

ЛИТЕРАТУРА.

1. L. Michel, Bl. Soc. chim. [2] **49**, 30 (1888).
2. D. Vorländer, H. Hempel, Ber. **60**, 845 (1927).
3. A. Safarik, J. pr. Ch. **90**, 16 (1863).
4. M. Haase, Z. Kryst, **65**, 553 (1927).
5. Я. Я. Саука, Журн. общ. химии, **19**, 1453 (1949).
6. Я. К. Озол, Изв. АН Латв. ССР, 1950, № 4, 87; 1951, № 1, 127.
7. Я. К. Озол, А. Ф. Иевиньш, Изв. АН Латв. ССР, 1952, № 11, 119.
8. F. A. Henglein, R. Roth, Z. anorg. Ch. **126**, 233 (1923).
9. R. W. James, W. A. Wood, Proc. Roy. Soc. A. **109**, 598 (1925).

Л. Б. Нателис и А. Ф. Иевиньш

КОМПЛЕКСНЫЙ АММИАКАТ ТРЕХВАЛЕНТНОГО КОБАЛЬТА С БОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Литература о боратах кобальта весьма бедна. В 1852 г. Розе (1), смешивая растворы эквивалентных количеств буры и сульфата кобальта, получил осадок бледнорозового цвета соответствующий составу $3\text{CoO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Целый ряд авторов полвека спустя производил синтезы боратов кобальта путем сплавления. Гиртлер (2), сплавления закись кобальта с избытком борного ангидрида, наблюдал, что жидкий сплав образует два слоя. Верхний после охлаждения представлял фиолетовое стекло и состоял почти из чистого борного ангидрида. Нижний же при охлаждении закристаллизовался и представлял фиолетовые игольчатые кристаллы состава $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ сцементированные стеклообразным борным ангидридом.

Эбельмен (3), сплавления закись кобальта с борной кислотой, получил препарат состава $3\text{CoO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, и Уврар (4), сплавления смесь эквивалентных количеств B_2O_3 и KHF_2 с избытком хлористого кобальта, получил соединение $3\text{CoO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ в виде ромбических кристаллов розового цвета.

В последнее время Коновалов (5), изучал двойную систему $\text{CoO}-\text{B}_2\text{O}_3$ сплавлением переменных количеств химически чистой закиси кобальта с борным ангидридом в платиновом тигле. Сплавы расслаивались, образуя две не смешивающиеся жидкие фазы. Он констатировал два соединения, которые плавилась без разложения: $2\text{CoO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ с точкой плавления 1150° и $3\text{CoO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ с точкой плавления 1270° .

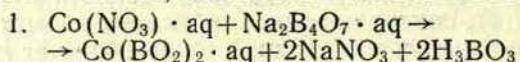
А. Кешаном с сотрудниками был получен гексаборат кобальта $\text{CoB}_6\text{O}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе (6). Синтез производился двумя способами: вытеснением уксусной кислоты из ацетата кобальта борной кислотой при нагревании и воздействием борной кислоты на низшие бораты кобальта. Но первый способ оказался не совсем удачным, т. е. получались кристаллы плохо развитые с переменным количеством кристаллизационной воды. Потом оказалось, что восьмиводный гексаборат кобальта теряет воду уже при 50° . Поэтому в дальнейшем синтез

гексабората кобальта осуществлялся путем воздействия борной кислоты на низшие бораты кобальта.

Что касается боратов кобальта более сложного типа — типа двойных солей — то Вимба (7, 8) приготовила два таких соединения. А именно: додекаборат калия-кобальта $K_2CoB_{12}O_{20} \cdot 11H_2O$ и додекаборат аммония-кобальта $(NH_4)_2CoB_{12}O_{20} \cdot 11H_2O$.

Но среди синтезированных боратов не было боратов с трехвалентными катионами. А то, что трехвалентные катионы реагируют с боратами доказали Щиголь и Бурчинская, получившие соединение $[Fe_2(B_4O_7)_3]$ пока только в водном растворе (9).

Имея в виду, что кобальт в соединении с аммиаком дает весьма большое количество комплексных соединений, в которых он приобретает высшую стабильную валентность +3 и используя то свойство, что Со в аммиачной среде легко окисляется до Co^{+3} , даже кислородом воздуха и образует устойчивые аммиакаты, были поставлены синтезы по схемам:



2. $CoB_2O_4 \cdot aq + NH_4OH + H_2O_2 \rightarrow$ кровавокрасно окрашенный раствор. Раствор приблизительно через 20 часов становится прозрачным.

Синтезировался борат трехвалентного кобальта следующим образом. Готовились три рабочих раствора. Растворы 20 г $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O/500$ мл H_2O , 40 г $H_3BO_3/1000$ мл H_2O и 0,1 м $Co(NO_3)_2$.

При взаимодействии $Co(NO_3)_2$ с $Na_2B_4O_7$ выпадает бледно-розовый аморфный осадок. Осадок отфильтровывается и в сыром виде растворяется в третьем рабочем растворе — H_3BO_3 . По мере растворения добавляется конц. NH_4OH и по каплям H_2O_2 до тех пор, пока вновь возникает бледнорозовый осадок. С появлением этого осадка прибавление NH_4OH и H_2O_2 прекращается. рН среды 9—10. В течение последующих дней появляются прекрасно развитые красные кристаллы, в виде длинных призм. Кристаллы отфильтровывались и промывались спиртом. Сушились между листами фильтровальной бумаги. Полученные кристаллы ярко красного цвета. Размеры некоторых достигают 2—5 мм. На воздухе устойчивы. При хранении своего состава не меняют.

Был произведен анализ полученного соединения.

Аммиак определялся путем отгонки его из щелочного раствора с последующим оттитрованием свободной кислоты.

Кобальт определялся, как $CoSO_4$.

Борная кислота определялась весовым методом в виде боратартрата бария (11).

Анализ дал следующие результаты:

Найдено в %	Вычислено по формуле в %
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$ — 23,44	23,23
B_2O_3 — 41,68	41,53
Co_2O_3 — 12,66	12,38
H_2O — 22,22	22,86
100,00	100,00

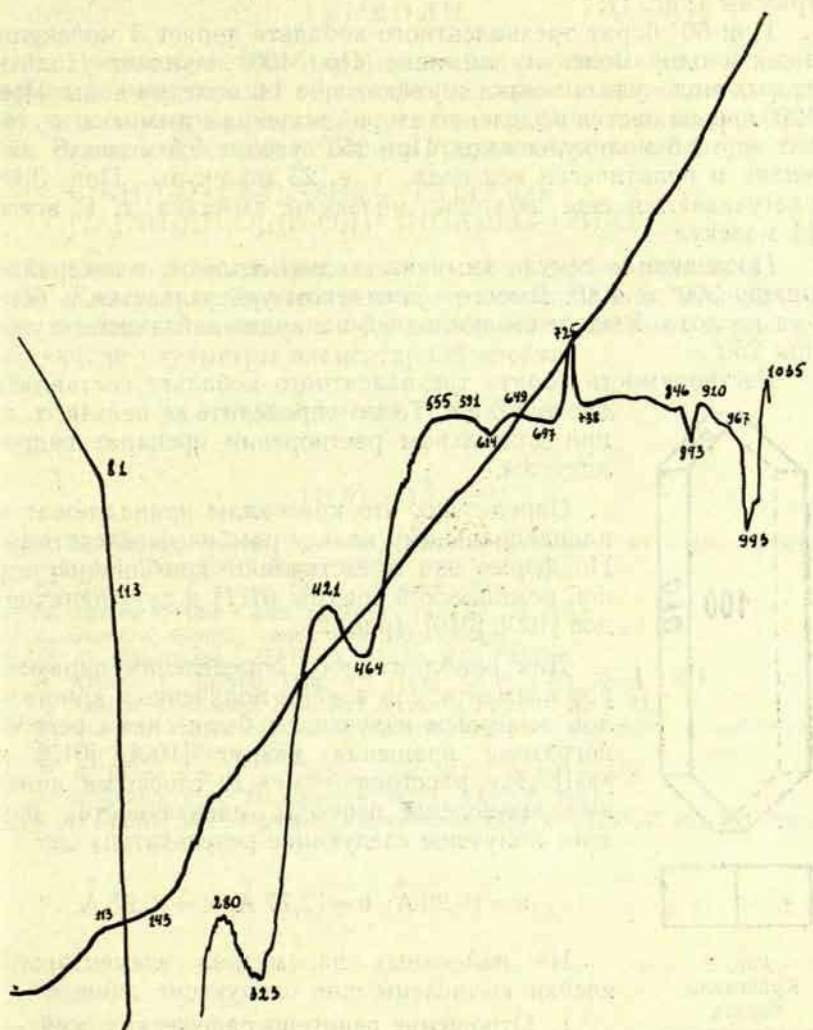


Рис. 1. Термограмма бората трехвалентного кобальта.

О присутствии трехвалентного кобальта свидетельствует реакция выделения свободного иода из подкисленного раствора к которому добавлен KJ (10).

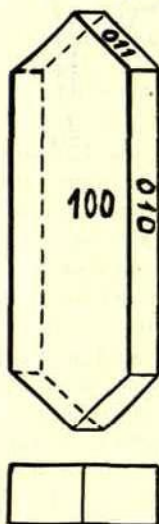
Пикнометрическое определение плотности кристаллов в толуоле дало величину $d_{25} 1,69 \text{ г/см}^3$.

Обезвоживание препарата производилось медленным нагреванием 1 г вещества в тигельной печи до постоянного веса при данной температуре, выбранной исходя из данных термограммы (рис. 1).

При 60° борат трехвалентного кобальта теряет 3 молекулы воды и одну молекулу аммиака. При 100° начинает уходить вторая молекула аммиака и уходят еще 14 молекул воды. При 120° продолжается выделение второй молекулы аммиака и уходят еще 1,5 молекулы воды. При 250° уходят 9,5 молекул аммиака и практически вся вода, т. е. 23 молекулы. При 300° улетучиваются еще полторы молекулы аммиака т. е. всего 11 молекул.

Последняя молекула аммиака уходит медленно в интервале между 300° и 400° . Вместе с аммиаком улетучивается и борная кислота. Выделение последней начинает наблюдаться уже при 250° .

Растворимость бората трехвалентного кобальта составляет около 7,6 г/л. Точно определить ее нельзя, т. к. при длительном растворении препарат гидролизует.



Определено, что кристаллы принадлежат к планаксиальному классу ромбической системы. По форме они представляют комбинацию одной ромбической призмы (011) и двух пинакоидов [100], [010], (рис. 2).

Для приближенного определения параметров элементарной ячейки полученных кристаллов железным излучением были сняты рентгенограммы вращения вокруг [100], [010] и [001]. Из расстояний между слоевыми линиями вычислены периоды идентичности, при этом получены следующие результаты.

$$a = 16,29 \text{ \AA}; b = 12,77 \text{ \AA}; c = 10,95 \text{ \AA}.$$

Из найденных параметров элементарной ячейки вычислены еще следующие данные:

1. Отношение рентгенографических осей — $a : b : c = 1,27 : 1 : 0,8$.

Рис. 2.
Кристаллы
бората
трехвалентного
кобальта.

2. Объем элементарной ячейки:

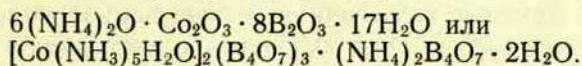
$$= a \cdot b \cdot c = 2277,9 \text{ \AA}^3$$

3. Число молекул в элементарной ячейке —

$$Z = \frac{VdN}{M} = \frac{2277,9 \cdot 10^{-24} \cdot 1,69 \cdot 0,602 \cdot 10^{24}}{1341,752} = 1,72 \approx 2$$

ВЫВОДЫ.

1. Предложен способ получения бората трехвалентного кобальта в виде хорошо образованных кристаллов, пригодных для кристаллографических и рентгенографических исследований. Вычислена формула бората трехвалентного кобальта



2. Снята термограмма и изучен процесс обезвоживания.

3. Кристаллы бората трехвалентного кобальта принадлежат к планаксиальному классу ромбической системы и имеют следующие параметры элементарной ячейки:

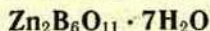
$$a = 16,29 \text{ \AA}; b = 12,77 \text{ \AA}; c = 10,95 \text{ \AA}$$

ЛИТЕРАТУРА.

1. А. Д. Кешан, Синтез боратов в водном растворе и их исследование, изд. АН Латв. ССР, Рига, 1955.
2. W. Guertler, Z. anorg. Chem., **40**, 242, 1904.
3. M. Ebeimen, Ann. Chim. et Phys., (3), **33**, 34, 1851.
4. L. Ouvrard, Compt. rend., **130**, 335, 1900.
5. П. Ф. Коновалов, ДАН СССР, **70**, 847, 1950.
6. А. Кешан, С. Вимба, Изв. АН Латв. ССР, 1953, № 3, 123.
7. А. Кешан, С. Вимба, Изв. АН Латв. ССР, 1954, № 3, 115.
8. С. Вимба, Исследование в области боратов марганца и кобальта. Диссертация, Рига, 1954.
9. И. Б. Шиголь и Н. Б. Бурчинская, ЖАХ, **8**, 289, 1952.
10. А. К. Бабко и М. В. Коротун, ЖОХ, **24**, 597, 1954.
11. J. A. Gautier et P. Pignard. Microchimie, 36/37, 793, 1951; Z. analyt. Chem., **135**, 417, 1952.

Я. К. Путницъ и А. Ф. Иевиньш

ДИЦИНКА ГЕКСАБОРАТ



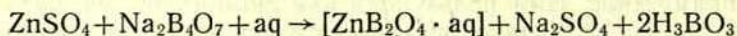
В настоящее время бораты цинка нашли достаточно широкое применение. Ими пользуются как люминофорами, катализаторами при различных органических синтезах, для производства огнеупорных волокнистых веществ, для очистки поверхности при пайке металлов и т. д. Для этих целей применяются главным образом безводные бораты цинка, исследование которых началось уже давно. В 1887 г. Маллард (1) получил $3\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ сплавлением ZnO и B_2O_3 . Ле-Шателье (2) удалось изолировать это соединение. В 1900 г. Уврар (3) получил $3\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, сплавления B_2O_3 , KHF_2 и ZnO . Он указывает на возможность получения других боратов, изменяя соотношения исходных веществ. Несколько лет позже Гертлером (4) были получены $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $3\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. Изучением системы $\text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$ Ингерсон с сотрудниками (5) получили $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $5\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, а Торопов и Коновалов (6) нашли три бората цинка: $\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $3\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

Изучение возможностей получения боратов из водных растворов началось еще раньше. Уже в 1852 г. Розе (7) получил осадок состава $9\text{ZnO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ взаимодействием растворов солей цинка и буры. В 1883 г. Дитте (8) получил кристаллический $\text{ZnO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ растворением карбоната цинка в насыщенном растворе борной кислоты при температуре 30° и последующим медленным охлаждением раствора. Повторяя то же самое при температурах $50 - 60^\circ$ получился $\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Голдерман (9) получил осадок состава $3\text{ZnO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ взаимодействием растворов сульфата цинка, буры и гидроксида натрия. Продукты взаимодействия растворов солей цинка и буры изучались также Борхером (10), Бишером (11) и Броксмитом (12). По американскому патенту (13) получен гексаборат дицинка взаимодействием сульфата цинка и буры в присутствии окиси цинка, но продукт не очень чист и содержит небольшое количество свободной окиси цинка.

Наши исследования в области боратов цинка были начаты с целью более подробно изучить условия получения различных боратов цинка в кристаллическом виде из водных растворов, выяснить некоторые их свойства, в том числе дать их кристаллографическую и рентгенографическую характеристику. Именно в этом последнем направлении бораты цинка, как и бораты вообще, исследованы весьма мало.

Эта работа является первым сообщением о наших результатах.

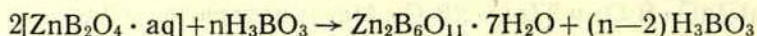
Дицинка гексаборат получен нами методом двойного обмена (14) солей цинка и буры в присутствии свободной борной кислоты. В обменной реакции получается белый хлопьевидный аморфный осадок переменного состава, близкий к диборату.



Отношение $\frac{\text{B}_2\text{O}_3}{\text{ZnO}}$ в осадке колеблется от 0,8 до 1,3 в зависи-

мости от соотношений исходных веществ. Чем больше взято борной кислоты, тем больше это отношение, как это и можно было ожидать.

В растворе остается свободная борная кислота, которая реагирует с аморфным осадком, образуя гептагидрат дицинка гексабората.



Необходимо иметь в растворе небольшой избыток свободной борной кислоты, который предотвращает гидролиз образовавшегося продукта и также ускоряет процесс кристаллизации. Перемешивание раствора и умеренное нагревание значительно сокращает время кристаллизации.

Для синтеза было взято 3,81 г (0,01 м) буры и 3,09 г (0,1 м) борной кислоты, растворенное в 200 мл воды. К этому раствору прибавлено 2,88 г (0,01 м) сульфата цинка, растворенного в небольшом количестве воды. Колба с выпавшим аморфным осадком ставилась на эксцентрическую качалку и нагревалась до 40—50°. Через несколько часов, а иногда на второй день, появились первые кристаллы дицинка гексабората. Обычно весь осадок закристаллизовывается в 1—2 дня.

Для кристаллографических и рентгенографических исследований необходимо было получить достаточно крупные монокристаллы. Это осуществлялось двумя методами.

Как и многие другие труднорастворимые вещества дицинка гексаборат можно получить в виде более крупных кристаллов

методом диффузии (15). Если ставить два химических стакана один в другой и влить в один немного концентрированного раствора буры, а в другой — концентрированный раствор соли цинка и над этими растворами 3% -ый раствор борной кислоты для перекрытия меньшего стакана, то начинается диффузия буры и соли цинка через слой борной кислоты и, реагируя между собой, образуют дицинка гексаборат, который кристаллизуется на стенках маленького стакана. Однако этот процесс довольно длительный (несколько месяцев) и почти всегда сопровождается выпадением небольшого количества аморфного осадка. Поэтому применялся и другой, более простой метод получения крупных кристаллов. Если обменную реакцию буры и соли цинка провести в присутствии небольшого количества борной кислоты и колбу с аморфным осадком оставить без перемешивания, то образуются сравнительно мало центров кристаллизации и через 7—10 дней в аморфном осадке видны очень хорошо образованные кристаллики достаточной величины для дальнейших исследований.

Выкристаллизовавшийся продукт отделялся от маточника фильтрованием, промывался небольшими количествами холодной воды и сушился на воздухе между листами фильтровальной бумаги.

Анализ полученных препаратов производился следующим образом.

ZnO определялась титрованием отвешенного количества препарата в водной суспензии установленным раствором соляной кислоты в присутствии метилкрасного до красноватого окрашивания. Для ускорения титрования желательно прибавить небольшой избыток кислоты и последний оттитровать раствором едкого натра. Этот метод по точности не уступает ферроцианидному методу, и также гравиметрическому методу определения в виде ZnS , но зато выполним гораздо быстрее и проще.

B_2O_3 определялась после титрования ZnO в той же пробе. Для осаждения ионов цинка прибавлялся раствор желтой кровяной соли в небольшом избытке. Потом прибавлялся раствор инвертированного сахара и образовавшаяся одноосновная сахар-борная кислота титровалась установленным раствором едкого натра в присутствии крезолкрасного до красноватого окрашивания.

H_2O определялась в отдельной навеске прокаливанием в течение 10 минут. При прокаливании вместе с водой заметно тегрется и борный ангидрид, поэтому результаты определения воды выше теоретических.

Данные анализов в процентах показаны в таблице 1.

Таблица 1.
Состав препаратов дицинка гексабората.

	ZnO	B ₂ O ₃	H ₂ O	Сумма
Препарат 1 . . .	32,68	41,87	26,12	100,67
" 2 . . .	32,45	41,73	26,63	100,81
" 3 . . .	32,66	42,03	25,84	100,53
" 4 . . .	32,60	41,91	26,17	100,68
" 5 . . .	32,74	42,10	25,92	100,76
Zn ₂ B ₆ O ₁₁ · 7H ₂ O	32,69	41,98	25,33	100,00

Обезвоживание производилось нагреванием вещества в закрытой тигельной печи. Температура поднималась скачками по ≈ 20° и при каждой температуре нагревание продолжалось 24 часа. По данным обезвоживания видно, что вещество не

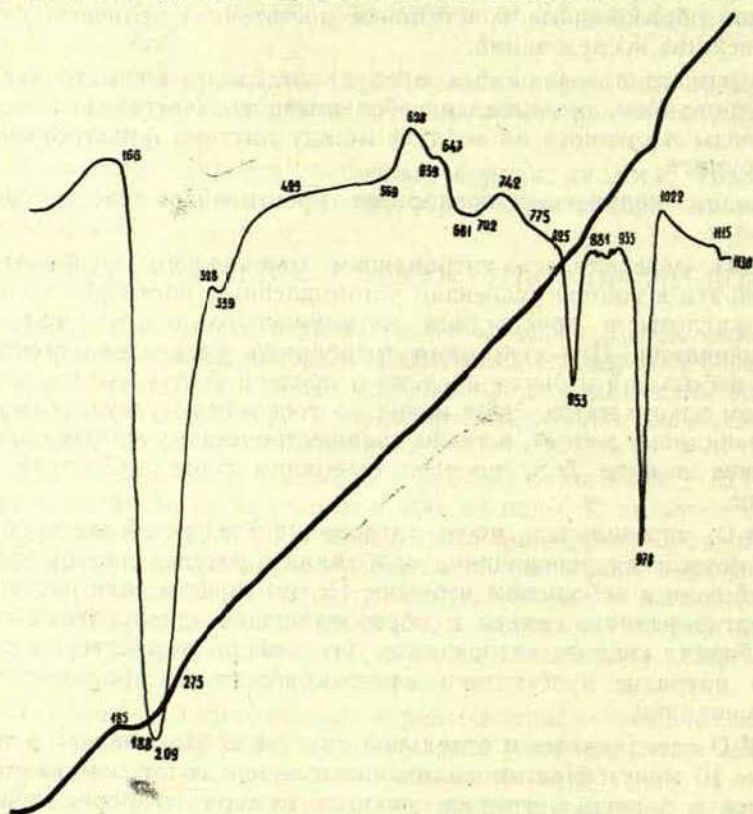


Рис. 1. Термограмма дицинка гексабората.

теряет воды при температурах ниже 125°. Выше этой температуры начинается быстрый процесс обезвоживания и до 200° уходит 6 молекул воды. Последняя молекула связана более прочно и теряется медленно при нагревании до 300°.

Для более детального изучения процессов происходящих в веществе при нагревании были засняты простая и дифференциальная термограммы (рис. 1). На термограмме видны два эндотермических минимума процесса обезвоживания в интервалах 166—209° и 328—339° которые соответствуют уходу молекул воды. В широком интервале температур от 569—639° наблюдаются два слабо выраженных экзотермических эффекта боратовой перегруппировки. В интервале 825—853° появляется значительный эндотермический эффект, сравнительно редко встречающийся у боратов, но имеющийся у всех изученных нами боратов цинка. Яркий эндотермический эффект, отвечающий процессу плавления, наблюдается в интервале 933—978°.

В холодной воде дицинка гексаборат сравнительно стабилен и гидролизуетесь весьма медленно по сравнению с многими другими боратами тяжелых металлов. Легко растворяется в сильных кислотах и щелочах, а также в водном растворе аммиака. Растворимость препарата в растворах борной кислоты при температуре 25° увеличивается с повышением концентрации борной кислоты, что указывает на образование высших, лучше растворимых боратов. Это иллюстрируется следующими данными. После месячного растворения в жидкой фазе 3%-ого раствора H_3BO_3 найдено 0,73 г/л, а 5%-ого раствора H_3BO_3 — 1,36 г/л вещества.

Для кристаллографических и рентгенографических исследований были взяты монокристаллы величиной 0,5—1,0 мм.

Кристаллы имеют призматический облик (рис. 2). Из простых форм наблюдаются ромбические призмы второго [101] и третьего [110] рода.

Кристаллы измерены на двукружном отражательном гониометре Феодорова. Всего было исследовано 17 кристаллов. Средние числа измерений даны в таблице 2.

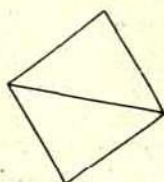
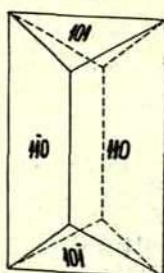


Рис. 2.
Кристалл дицинка гексабората.

Таблица 2.
Сферические координаты кристалла $Zn_2B_6O_{11} \cdot 7H_2O$.

Символ	φ	ρ
110	41°47'	90°00'
101	90°00'	36°48'

Построенная по этим данным стереографическая проекция кристалла показывает, что кристалл имеет 3 плоскости симметрии, 3 оси второго порядка и центр инверсии, что подтверждает принадлежность кристалла к планаксиальному классу ромбической сингонии.

Отношение кристаллографических осей:

$$a_0 : b_0 : c_0 = 1,119 : 1 : 0,837$$

Рентгенографические исследования проведены по методу вращающегося монокристалла в камере диаметром 6,382 см при асимметричной зарядке пленки (излучение Fe — K α).

Рентгенограммы были сняты вокруг [100], [010] и [001]. По расстояниям слоевых линий определены параметры элементарной ячейки

$$a = 10,10 \text{ \AA} \quad b = 8,95 \text{ \AA} \quad c = 7,55 \text{ \AA}$$

Отношение рентгенографических осей

$$a : b : c = 1,129 : 1 : 0,843$$

Отношение рентгенографических осей к кристаллографическим:

$$a : b : c = a_0 : b_0 : c_0$$

Объем элементарной ячейки

$$V = a \cdot b \cdot c = 10,10 \cdot 8,95 \cdot 7,55 = 682,3 \text{ \AA}^3$$

Число молекул в элементарной ячейке вычислено по формуле:

$$Z = \frac{V \cdot d \cdot N}{M} = \frac{682,3 \cdot 10^{-24} \cdot 2,44 \cdot 0,602 \cdot 10^{24}}{479,79} = 2,013 \approx 2$$

Для выяснения трансляционной группы были сняты рентгенограммы по сложным направлениям. Вычисленные и экспериментально полученные периоды идентичности сопоставлены в таблице 3.

Таблица 3.

Периоды идентичности по сложным направлениям.

Направление	Период идентичности (Å)	
	вычислено	получено
110	13,50	13,60
011	11,70	11,59
101	12,61	12,50
111	15,46	15,56

Из этих данных однозначно вытекает заключение, что в основе этих кристаллов имеется примитивная трансляционная группа.

ЛИТЕРАТУРА.

1. *E. Mallard*, Compt. rend., **105**, 1260, (1887).
2. *H. le Chatelier*, Compt. rend., **113**, 1034, (1891).
3. *L. Ouvarod*, Compt. rend., **130**, 335, (1900).
4. *W. Guertler*, Z. anorg. Ch., **40**, 242, (1904).
5. *Earl Ingerson, G. W. Morey, O. F. Tuttle*, Am. J. Sci., **248**, 31, (1948).
6. *Н. А. Топоров, П. Ф. Коновалова*, ДАН СССР, **66**, 1105, (1949).
7. *H. Rose*, Pogg. Ann., **88**, 303, (1852).
8. *A. Ditte*, Ann. Chim. Phys., (5), **30**, 256, (1883).
9. *E. Holdermann*, Arch. Pharm., (3), **42**, 567, (1904).
10. *F. Borchers*, Z. anorg. Ch., **68**, 269, (1910).
11. *E. Büscher*, Ann. Pharm., **151**, 234, (1869).
12. *T. C. N. Brocksmid*, Pharm. Weekbl., **59**, 265, (1922).
13. *Arne J. Myhren, Earl W. Nelson*, Ам. пат. 2405366 [С. А. **40**, 6228 (1946)].
14. *А. Д. Кешан*, Синтез боратов в водном растворе и их исследование, Изд. АН Латв. ССР, Рига, 1955.
15. *J. Ozols*, Latv. PSR ZA Vēstis, 1951, Nr. 1 (42), 128.

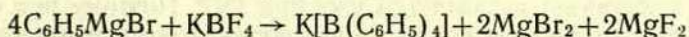
Г. П. Межарауп и А. Ф. Иевиньш

ТЕТРАФЕНИЛБОРАТЫ АММОНИЯ, КАЛИЯ, РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

Тетрафенилбораты калия, аммония, рубидия и цезия были впервые получены Виттигом и сотрудниками (1, 2). В водном растворе эти соединения образуются как белые объемистые мелкокристаллические осадки при действии тетрафенилбората натрия соответственно на ионы калия, аммония, рубидия и цезия.



Несмеянов с сотрудниками (3) получил тетрафенилборат калия с хорошим выходом действием эфирного раствора фенилмагнийбромида на борофторид калия



Тетрафенилборатион образует осадки с вышеназванными ионами щелочных металлов даже в сильно разбавленных растворах. Растворимость тетрафенилборатов калия, рубидия и цезия в воде исследовали Гейльман и Гебаур (4). Они нашли, что при 20°C растворимость тетрафенилбората калия равна 5,3 мг, рубидия — 1,8 мг и цезия 1,3 мг в 100 мл воды. Однако в присутствии даже очень небольших количеств (0,1—0,2%) тетрафенилборатионов в растворе, растворимость сильно падает — до 0,06—0,08 мг на 100 мл.

Ввиду постоянства состава, большого молекулярного веса, малой растворимости даже в 0,1 и минеральных кислотах, тетрафенилбораты нашли широкое применение как весовые формы для определения калия (5), аммония, рубидия и цезия в самых разнообразных объектах. Только сравнительно трудная доступность самого реагента тормозит более широкое внедрение в лабораторную практику этих методов определения.

Тетрафенилбораты калия, аммония, рубидия и цезия легко растворяются в ацетоне, но сравнительно мало в этаноле (за исключением тетрафенилбората аммония) и в этиловом эфире, как это следует из данных таблицы 1.

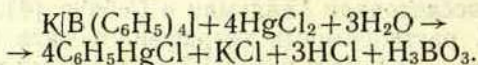
Растворимость тетрафенилборатов аммония, калия (4), рубидия и цезия в г при 20° в 100 мл растворителя.

Тетрафенилборат	Ацетон	Этанол	Абсолютный этиловый эфир	Этиловый эфир насыщ. водой
NH ₄ [B(C ₆ H ₅) ₄]	8,071	0,328	0,064	0,062
K[B(C ₆ H ₅) ₄]	4,516	0,040	0,055	0,051
Rb[B(C ₆ H ₅) ₄]	1,486	0,044	0,058	0,059
Cs[B(C ₆ H ₅) ₄]	1,422	0,036	0,050	0,056

Из данных таблицы 1 видно, что растворимость в ацетоне в ряду NH₄, K, Rb, Cs уменьшается. Переходя от калия к цезию увеличивается ионный радиус и тем самым затрудняется образование соответствующих сольватов с полярным растворителем. С понижением температуры растворимость увеличивается, что объясняется большей склонностью полярных растворителей к сольватации при низких температурах.

Тетрафенилбораты калия, рубидия и цезия являются термически очень стойкими соединениями (3, 4). Они не разлагаются даже при нагревании до 300°, что имеет большое значение при весовом анализе. Тетрафенилборат аммония менее стоек и начинает разлагаться уже при 110°. Поэтому при определении аммония в виде тетрафенилбората осадок приходится сушить в вакуумэксикаторе над P₂O₅. При 240° соединение полностью разлагается на B(C₆H₅)₃, C₆H₆ и NH₃ (1).

При действии сулемы тетрафенилбораты распадаются по уравнению:



что весьма удобно использовать для их объемного определения (6).

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕТРАФЕНИЛБОРАТОВ КАЛИЯ, АММОНИЯ, РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ.

Для кристаллографических и рентгенографических исследований нужно было приготовить более крупные кристаллы. Для этого мелкокристаллические осадки тетрафенилборатов, полученные при действии тетрафенилбората натрия с хлоридами аммония, рубидия и цезия, растворялись в ацетоне и оставлялись на медленную кристаллизацию. Чтобы ускорить кристаллизацию, можно прибавить к насыщенным растворам тетрафенилборатов аммония и рубидия этанол в количестве 1/3 общего

объема. При добавлении этанола даже в малом количестве к насыщенному раствору тетрафенилбората цезия, последний выпадает в виде очень тонких иголок. Поэтому тетрафенилборат цезия в виде более крупных кристаллов лучше получать из насыщенного раствора в ацетоне.

Кристаллы тетрафенилбората аммония и рубидия иногда достигают величины в несколько мм, но получить хорошие кристаллы тетрафенилбората цезия сравнительно трудно.

Плотности перекристаллизованных тетрафенилборатов определялись пикнометрическим методом в толуоле. Результаты определений даны в таблице 2.

Таблица 2.

Плотности тетрафенилборатов при 25°C.

Соединение	$\text{NH}_4[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	$\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	$\text{Rb}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	$\text{Cs}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$
$d_{25^\circ\text{C}}$	1,091	1,174	1,288	1,482

Кристаллы были измерены на двухкружном отражательном гониометре. Результаты измерений даны в таблице 3.

Таблица 3.

Сферические координаты кристаллов тетрафенилборатов аммония, калия, рубидия и цезия.

Соединение	Символ	φ	ρ
$\text{NH}_4[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	100	$0^\circ 00' \pm 12'$	$90^\circ 00' \pm 25'$
	111	$45^\circ 00' \pm 18'$	$35^\circ 20' \pm 15'$
$\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	100	$0^\circ 00' \pm 35'$	$90^\circ 00' \pm 15'$
	(7) 111	$45^\circ 00' \pm 15'$	$35^\circ 24' \pm 15''$
$\text{Rb}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	100	$0^\circ 00' \pm 15'$	$90^\circ 00' \pm 20'$
	111	$45^\circ 00' \pm 15'$	$36^\circ 18' \pm 15'$
$\text{Cs}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	100	$0^\circ 00' \pm 14'$	$90^\circ 00' \pm 10'$
	101	$0^\circ 00' \pm 15'$	$36^\circ 50' \pm 15'$

Все исследованные кристаллы имеют призматический облик и принадлежат к планаксиальному классу тетрагональной системы. Главными формами являются: призма [100] и пирамида [111] (см. рис. 1 и 2). Плоскости призмы имеют сильную штриховатость в направлении оси с.

Все кристаллы имеют хорошую спайность по оси с, особенно тетрафенилборат цезия, а в перпендикулярном направлении спайность развита слабо.

Для приближенного определения размеров элементарной

ячейки кристаллов были сняты рентенограммы вращения вокруг [100], [010] и [001] и из расстояний слоевых линий определены параметры элементарной ячейки. Снимки вокруг [100]

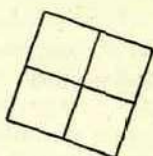
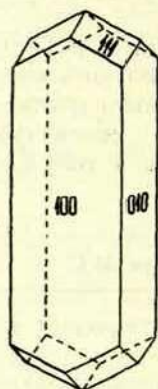


Рис. 1. Кристаллы тетрафенилборатов калия, аммония и рубидия.

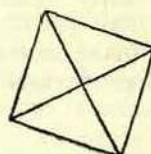
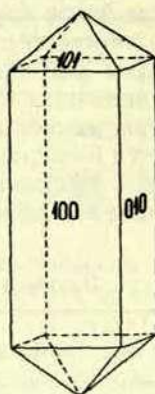


Рис. 2. Кристалл тетрафенилбората цезия.

и [010] оказались идентичными, что лишний раз подтверждает принадлежность кристаллов к тетрагональной системе. Результаты этих определений даны в таблице 4.

Таблица 4.

Параметры элементарной ячейки.

Формула	Параметры решетки		Объем элементарной ячейки $a^2 \cdot c$ Å ³	Отношение кристаллогр. осей $c_0 : a_0$	Отношение рентгеногр. осей $c : a$
	a Å	c Å			
$K[B(C_6H_5)_4]$	16,05	7,97	2052,0	0,5025	0,4966
$NH_4[B(C_6H_5)_4]$	15,95	8,09	2058,1	0,4985	0,5071
$Rb[B(C_6H_5)_4]$	15,82	8,13	2034,8	0,5145	0,5139
$Cs[B(C_6H_5)_4]$	11,15	8,39	1043,0	0,7487	0,7526

Из найденных объемов элементарных ячеек и плотности по формуле $z = \frac{vdN}{M}$ вычислено число молекул в элементарной ячейке (см. таблицу 5).

Число молекул в элементарной ячейке.

Формула	Расчет числа молекул
$K[B(C_6H_5)_4]$	$\frac{2052,0 \cdot 10^{-24} \cdot 1,174 \cdot 0,602 \cdot 10^{24}}{358,32} = 4,05 \approx 4$
$NH_4[B(C_6H_5)_4]$	$\frac{2058,1 \cdot 10^{-24} \cdot 1,091 \cdot 0,602 \cdot 10^{24}}{347,26} = 3,89 \approx 4$
$Rb[B(C_6H_5)_4]$	$\frac{2034,8 \cdot 10^{-24} \cdot 1,288 \cdot 0,602 \cdot 10^{24}}{404,70} = 3,90 \approx 4$
$Cs[B(C_6H_5)_4]$	$\frac{1043,0 \cdot 10^{-24} \cdot 1,482 \cdot 0,602 \cdot 10^{24}}{452,13} = 2,05 \approx 2$

ВЫВОДЫ.

1. Определена растворимость тетрафенилборатов калия, аммония, рубидия и цезия в ацетоне, этаноле и эфире.

2. Получены достаточно крупные для кристаллографических и рентгенографических исследований кристаллы тетрафенилборатов калия, аммония, рубидия и цезия.

3. Определены параметры элементарной ячейки тетрафенилборатов калия, аммония, рубидия и цезия и число молекул в элементарной ячейке.

ЛИТЕРАТУРА.

1. G. Wittig und P. Raff, Lieb. Ann., 573, 195, 1951.
2. G. Wittig, Angew. Chem., 69, 231, 1950.
3. А. Н. Несмеянов, В. А. Садокова, Г. С. Либерман и Л. И. Емельянова, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, № 1, 48.
4. W. Geilmann und W. Gebuhr, Z. analyt. Chem., 139, 161, 1952.
5. А. Ф. Иевиньш и Э. Ю. Гудринице, ЖАХ, 9, 270, 1954.
6. H. Flaschka, A. M. Amin und A. Holasek, Z. analyt. Chem., 138, 241, 1953.
7. А. Ф. Иевиньш, Я. К. Озол и Э. Ю. Гудринице, Изв. АН Латв. ССР, 1955, № 7, (96), 135.

Л. К. Лепинь, Б. П. Мацевский

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Изучение растворимости газов в воде, водных растворах и иных растворителях имеет большое практическое и теоретическое значение.

Особый интерес представляет изучение растворимости кислорода в воде и водных растворах, т. к. роль кислорода в многочисленных химических, физико-химических, биологических, физиологических и иных процессах, происходящих в этих средах, чрезвычайно велика.

Как известно, при растворении в воде, насыщенной каким-либо неэлектролитом, соли или кислоты, растворимость неэлектролита изменяется. Уменьшение растворимости последнего носит название высаливания, а увеличение — всаливания. Электролиты обычно обладают высаливающим эффектом по отношению к растворимым в воде газам, если между ними не имеет место чисто химическое взаимодействие. С ростом концентрации соли, обладающей высаливающей способностью по отношению к растворенному газу, растворимость газа уменьшается; растворимость же газа в водных растворах кислот с ростом концентрации кислоты сначала падает, а потом увеличивается.

Среди многочисленных исследований, посвященных изучению растворимости газов в водных растворах электролитов особое место занимают работы И. М. Сеченова (1), который в 1873—1892 годах провел обширные экспериментальные исследования растворимости газов в водных растворах электролитов, открыл закон, которому следует растворимость газов в этих растворах, и заложил основы теории.

Закон Сеченова выражается уравнением:

$$y = a \cdot e^{-kx},$$

- где y — коэффициент абсорбции газа для раствора,
 a — коэффициент абсорбции газа для воды при тех же давлении и температуре,
 e — основание натуральных логарифмов,

x — концентрация электролита,

k — эмпирическая постоянная, зависящая от природы газа, электролита и температуры.

В 1889 году Сеченов рассмотрел общие положения, определяющие растворимость двуокиси углерода в водных солевых растворах, которые можно распространить и на газы, по отношению к которым водный раствор электролита химически индифферентен.

Наиболее важным является положение о том, что высаливающий эффект соли определяется, главным образом, ее анионом, при этом он выше у сульфатов, ниже у хлоридов и еще меньше у нитратов, а высаливающие эффекты близких по свойствам солей одной и той же кислоты по отношению к одному и тому же газу мало отличаются между собой.

Далее следует отметить работы Штейнера (2), установившего на примере растворимости водорода в водных растворах сильных электролитов, что высаливающий эффект является аддитивной функцией от концентрации ионов. В дальнейшем это подтвердили Ван Сляйк и Сендрой (3), а также Маркхэм и Коуб (4).

В настоящее время предложено несколько теорий для объяснения эффектов высаливания и всаливания (5, 6, 7). Все они имеют общий недостаток — не учитывается чисто химическая специфика растворов.

Если растворимость кислорода в воде изучена очень основательно, и в настоящее время мы располагаем надежными данными, то этого нельзя сказать о растворимости кислорода в водных растворах электролитов. Этой теме посвящено сравнительно мало работ; точность полученных результатов, а иногда и методика определения зачастую внушают недоверие.

Для большей наглядности работы по определению растворимости кислорода в водных растворах электролитов сведены в таблицу (на стр. 57):

В качестве итога к вышеприведенным работам можно сказать, что они подтверждают общие положения о растворимости газов в водных растворах электролитов, высказанные Сеченовым и Штейнером.

Много исследований посвящено изучению растворимости кислорода в морской воде (см. напр. 18), которая является сложной водно-солевой системой.

Найдено, что растворимость кислорода в морской воде закономерно понижается с ростом солености последней. Как видно из вышесказанного, еще недостаточно изучено влияние на растворимость кислорода катионов солей одной и той же кислоты, если эти соли значительно отличаются друг от друга по своим

№№ п. п.	Фамилия автора работы	Год опублико- вания	В водных растворах каких электролитов изучалась растворимость	Темпера- тура экспер.	Давление	Примечание
1	Маклорен (8)	1893	KCN	18°C	1 атм	
2	Гефкен (9)	1904	HCl, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , KOH, NaOH, NaCl, K ₂ SO ₄	15°, 25°C	1 атм	
3	Христоф (10)	1906	H ₂ SO ₄	20°C	1 атм	
4	Бор (11)	1910	H ₂ SO ₄	комнат- ная	1 атм	
5	Винклер (12)	1911	NaCl	от 0° до 30°C	1 атм	
6	Макартур (13)	1916	LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, NaBr, KBr, KJ, KNO ₃ , Na ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄ , MgCl ₂ , BaCl ₂ , CaCl ₂ , NH ₄ Cl	25°C	1 атм	Раствори- мость O ₂ в растворах NH ₄ Cl найдена не- правильно
7	Коуст и Эндрыус (14)	1924	NH ₄ Cl	—	—	
8	Винтер (15)	1924	Смесь KJ и HCl	20°C	1 атм	
9	Коуб и Кентон (16)	1938	Смесь Na ₂ SO ₄ и H ₂ SO ₄	25°C	1 атм	
10	Эйкен и Герцберг (6)	1950	NaCl	0°, 15° 20°, 25°C	1 атм 1 атм	
11	Моррисон и Джонстон (17)	1955	KCl, LiCl, MgCl ₂	0°, 20°C	1 атм	

свойствам. Поэтому мы и избрали в качестве объекта изучения водные растворы хлоридов металлов, находящихся в различных группах периодической системы Д. И. Менделеева, а именно водные растворы хлоридов калия, алюминия и цинка.

МЕТОДИКА.

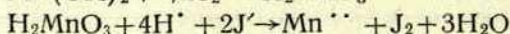
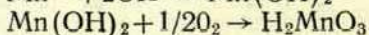
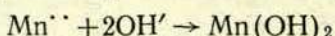
В научной литературе описано очень много различных методов определения растворимости кислорода в воде (см. напр. 19). Эти методы различаются: по основным принципам, лежащим в их основе; по аппаратурному оформлению; по той точности, которую они дают; по времени, затрачиваемому на одно определение и т. д.

Но никаких специальных методов определения растворимости кислорода в водных растворах электролитов не существует, как не существует вообще надежного универсального метода определения растворимости кислорода в воде различной чистоты и солёности.

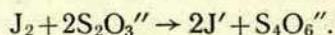
Исследователи, проводившие определения растворимости кислорода в водных растворах электролитов, просто выбирали один из методов определения растворимости кислорода в воде и применяли его; некоторые вносили более или менее значительные изменения в методику.

Мы остановились на иодометрическом методе Винклера (20), т. к. он прост по аппаратурному оформлению, доступен по применяемым в нем реагентам и дает достаточно точные результаты.

Метод Винклера основан на следующих реакциях:



Свободный иод титруется раствором серноватистокислового натрия:



Ход определения растворимости кислорода по Винклеру в наиболее простой форме таков: стеклянный цилиндр с притертой стеклянной пробкой, ёмкость которого (когда пробка вставлена) равна V мл (около 250 мл) заполняют испытуемой водой доверху и закрывают пробкой; при этом вода из горлышка цилиндра выливается.

Набирают в пипетку с длинным и тонким носиком 1 мл концентрированного раствора хлорида марганца и вносят его в

цилиндр, погружая носик пипетки почти до дна. После этого другой пипеткой таким же образом вносят на дно 1 мл концентрированного раствора щелочи, содержащего концентрированный раствор иодида калия.

Затем цилиндр закрывают пробкой; при этом два мл воды, вытесненные растворами, выливаются.

Содержимое цилиндра основательно перемешивают с помощью находящейся в ней магнитной мешалки, пока бурый осадок не распространится по всему объему; потом дают осадку осесть. Когда верхняя треть цилиндра станет совершенно прозрачной, пробку вынимают и пипеткой, окуная ее конец на 1—2 см в раствор, вносят 3 мл концентрированной соляной кислоты. Вновь вставляют пробку и содержимое цилиндра перемешивают до полного растворения осадка; вынимают пробку, переливают раствор в коническую колбу, добавляют несколько мл раствора крахмала и титруют 0,01N раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Растворимость кислорода определяется по формуле:

$$\lambda = \frac{a \times 0,055985 \times 1000 \times 760}{(v-2) \times p}$$

где λ — коэффициент абсорбции — объем кислорода в см^3 (приведенный к 0°C и 760 мм рт. ст.), поглощенный одним литром раствора при общем давлении, равном 760 мм рт. ст.;

p — величина атмосферного давления в лаборатории в мм рт. ст.;

0,055985 — количество см^3 кислорода приведенных к нормальным условиям, отвечающие 1 мл 0,01N раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

a — число мл 0,01N раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, затраченное на титрование иода;

v — объем раствора в цилиндре при закрытой пробке.

Оценивая применимость метода Винклера в данной редакции для определения растворимости кислорода в водных растворах электролитов, нужно иметь в виду, что определение может быть только в том случае правильным, если электролит является веществом, химически нейтральным по отношению к применяемым реагентам в щелочной, нейтральной и кислой средах, не изменяется химически при изменениях среды и не препятствует достижению нужных рН.

Даже при работе с растворами солей, устойчивыми при различных рН и химически нейтральными по отношению к применяемым реагентам, Хлопин (21) рекомендует увеличить количество добавляемых реагентов.

Если же электролит химически взаимодействует с реагентами, то уменьшить ошибку при определении, очевидно, можно, идя по пути или увеличения количеств добавляемых реагентов, или уменьшения концентрации электролита, или того и другого одновременно.

Мы определяли растворимость кислорода воздуха в водных растворах различных концентраций хлорида калия, хлорида цинка, хлорида алюминия, а также в растворах, содержащих хлориды калия и цинка, и в растворах, содержащих хлориды калия и алюминия. Определение растворимости кислорода в растворах хлорида калия проводилось по вышеописанному методу Винклера.

Определение же растворимости кислорода в растворах, содержащих хлориды алюминия и цинка, потребовало некоторого видоизменения методики. В 0,01N и 0,02N растворах оказалось достаточным увеличить количества прибавляемых реагентов. Прибавление 4 мл раствора $MnCl_2$, 4 мл щелочного раствора KJ и 5 мл концентрированной соляной кислоты дало стабильный результат для 0,01N растворов и соответственно 5 мл, 5 мл и 8 мл для 0,2N растворов.

При работе с повышенными концентрациями реагентов для исключения газопотери пробки в стеклянных цилиндрах, где проводились определения, закреплялись специальными зажимами.

При работе с 0,5N и 1,0N растворами применялся другой прием.

Одновременно насыщались воздухом раствор и бидестиллят. Потом к бидестилляту на дно сосуда добавлялось по 7 мл растворов $MnCl_2$ и щелочного раствора KJ. Далее часть раствора электролита переливалась в отградуированную на мл делительную воронку с длинным и тонким носиком и 25 мл его осторожно впускались в склянку с бидестиллятом и реагентами. При этом носик воронки погружался в воду приблизительно на 5—7 см. Во время приливания раствора 25 мл бидестиллята выливались через горлышко.

Далее определение велось, как обычно; концентр. соляной кислоты прибавлялось 8 мл.

Зная объем жидкости в склянке, объем введенного раствора электролита и учитывая, что в 1 мл воды растворимость кислорода в наших условиях была равной $0,00636 \text{ см}^3$, легко было найти растворимость кислорода в соответствующих растворах.

Насыщение воды или растворов кислородом воздуха проводилось в несколько видоизмененных склянках Дрекслея (см. рис. № 1), которые помещались в термостат с температурой $20,00 \pm 0,04^\circ\text{C}$, продуванием через них в течение часа воздуха,

Растворимость кислорода воздуха в водных растворах электролитов

$t = 20,00 \pm 0,04^\circ\text{C}$

№№ п. п.	Растворенные вещества	λ при концентрации С в г-экв/л (по хлору)						
		C = 0	C = 0,1	C = 0,2	C = 0,5	C = 1,0	C = 2,0	C = 3,0
1	KCl	$6,36 \pm 0,02$	$6,28 \pm 0,01$	$6,01 \pm 0,03$	$5,38 \pm 0,03$	$4,68 \pm 0,04$	$3,60 \pm 0,06$	$2,67 \pm 0,07$
2	ZnCl ₂	„	$6,26 \pm 0,02$	$6,05 \pm 0,03$	$5,4 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,3$	—	—
3	AlCl ₃	„	$6,26 \pm 0,02$	$6,06 \pm 0,06$	$5,6 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,2$	—	—
4	ZnCl ₂ + KCl	„	$6,28 \pm 0,04$	$6,03 \pm 0,03$	$5,46 \pm 0,04$	—	—	—
5	AlCl ₃ + KCl	„	$6,22 \pm 0,03$	$6,05 \pm 0,03$	$5,45 \pm 0,05$	—	—	—

Примечание: Растворы хлоридов цинка и калия готовились при соотношении солей $2\text{KCl} + \text{ZnCl}_2$, а растворы хлоридов алюминия и калия при соотношении солей: $3\text{KCl} + \text{AlCl}_3$.

подаваемого системой аспираторов. Воздух предварительно очищался от тумана, пыли, кислых и щелочных паров. Определение растворимости проводилось в тех же сосудах, в которых растворы или вода насыщались кислородом воздуха. Емкость сосудов равнялась 260 мл.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ.

Найденные опытным путем величины растворимости во всех случаях выражались в единицах λ (см. раздел «Методика»). Для освоения избранного метода и его проверки многократно проводилось определение растворимости кислорода в воде. Средний результат: $\gamma = 6,36 \pm 0,02$ мл совпадает с данными Винклера (22).

Результаты измерений сведены в таблицу (см. стр. 61). Каждый результат является арифметическим средним трех определений. Для каждого результата, приведенного в таблице, указана средняя арифметическая ошибка. Как видно из таблицы, точность определений снижается с ростом концентрации.

Сравнивая между собой полученные результаты, можно прийти к выводу о том, что в пределах ошибки эксперимента растворимость кислорода воздуха в эквивалентных растворах хлоридов калия, цинка и алюминия одинакова. Отсюда следует, что высаливающие эффекты этих растворов в основном определяются анионом соли, хотя сами соли значительно различаются по свойствам. Далее можно констатировать, что в растворах хлоридов калия и цинка, а также в растворах хлоридов калия и алюминия растворимость кислорода является аддитивной функцией от концентрации ионов.

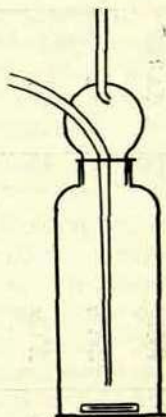


Рис.1. Абсорбер с магнитной мешалкой.

ВЫВОДЫ.

1. Определена растворимость кислорода воздуха в водных растворах хлоридов калия, цинка и алюминия различных концентраций при 20°C.

2. Найдено, что в эквивалентных растворах этих солей растворимость кислорода одинакова.

ЛИТЕРАТУРА.

1. *H. M. Сеченов*, Z. ph. Chem. **4**, 117. (1889).
2. *P. Steiner*, Ann. Physik. **52**, 275. (1894).
3. *D. van Slyke* and *J. Sendroy*, J. Biol. Chem. **78**, 765, 801. (1928).
4. *A. Markham* and *K. Kobe*, J. Am. Chem. Soc. **63**, 449, 1165. (1941).
5. *V. Rothmund*, Z. ph. Chem. **33**, 402. (1900).
6. *A. Eucken* und *G. Hertzberg*, Z. ph. Chem. **195**, 1. (1950).
7. *Г. Харнед* и *Б. Оуэн*, Физическая химия растворов электролитов 1952 стр. 63, 376.
8. *R. Maclaurin*, J. Chem. Soc. **63**, 724. (1893).
9. *G. Geffcken*, Z. ph. Chem. **49**, 257. (1904).
10. *A. Christoff*, Z. ph. Chem. **55**, 622. (1906).
11. *Ch. Bohr*, Z. ph. Chem. **71**, 47. (1910).
12. *L. W. Winkler*, Z. angew. Chem. **24**, 831. (1911).
13. *C. G. Mc-Arthur*, J. Phys. Chem. **20**, 495. (1916).
14. *J. H. Coste* and *E. R. Andrews*, J. Phys. Chem. **28**, 285. (1924).
15. *Chr. Winter*, Z. ph. Chem. **108**, 236. (1924).
16. *K. A. Kobe* and *F. H. Kenton*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **10**, 76. (1938).
17. *T. J. Morrison* and *N. B. B. Johnston*, J. Chem. Soc. (1955), 3655.
18. *Х. В. Харсей*, Современные успехи химии и биологии моря (1948), стр. 67—78.
19. *R. S. Yong* and *E. T. Pinkney* and *R. Dick*, Power Eng. (1950) 62.
20. *L. W. Winkler*, Z. anal. Chem. **53**, 665. (1914).
21. *В. Г. Хлопин*, Анализ воды (1914).
22. *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen (1923) стр. 766.

Л. К. Лепинь, Б. П. Мацевский

ИЗОБАРЫ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ БУТИЛОВЫЙ СПИРТ(н)—ХЛОРОФОРМ

Для построения диаграммы «температура кипения — состав жидкой и парообразной фаз» необходимо экспериментально определить температуры кипения и составы равновесных парообразных фаз у ряда растворов различных концентраций. Мы воспользовались для этой цели простым эбуллиоскопом Свентославского (1), в конструкцию которого были внесены некоторые изменения: обратный холодильник присоединялся к прибору на шлифе, что давало возможность для отбора конденсата опускать его наклонно вниз, а нагревание растворов проводилось с помощью спирали, к которой подводился электрический ток. Спираль помещалась в нижнем сосуде прибора, ее концы выводились наружу через стенки сосуда (были вплавлены в них).

Растворы в эбуллиоскоп заливались через шлиф обратного холодильника. Режим нагрева во всех опытах был постоянным. Емкость нижнего сосуда прибора равнялась 150 мл, столько же бралось раствора для определения.

Для измерения температур кипения использовались термометры частичного погружения, что исключало поправку на выступающий столбик ртути. Термометры предварительно были проверены путем сравнения их показаний в интервале измеряемых температур с показаниями нормальных термометров.

Поправка на величину атмосферного давления была принята равной $0,04^{\circ}\text{C}$ на 1 мм рт. ст.

Состав равновесного пара определялся путем измерения показателя преломления $\sqrt{n_{20}}$ конденсата и последующего сравнения его величины с предварительно полученной калибровочной кривой «состав — показатель преломления» (см. рис. 1). Показатели преломления определялись с помощью рефрактометра Аббе типа «РЛУ». Температура в камере рефрактометра с помощью ультратермостата поддерживалась равной $20,0 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

Концентрации растворов выражались в молярных процентах. Растворы готовились весовым способом. Техника экспери-

мента была следующей. 150 мл раствора заливались через шлиф в эбуллиоскоп, целиком заполняя нижний сосуд. В шлиф вставлялся обратный холодильник в вертикальном положении.

Медленным повышением напряжения на спирали раствор доводился до кипения. Когда температура достигала постоянной

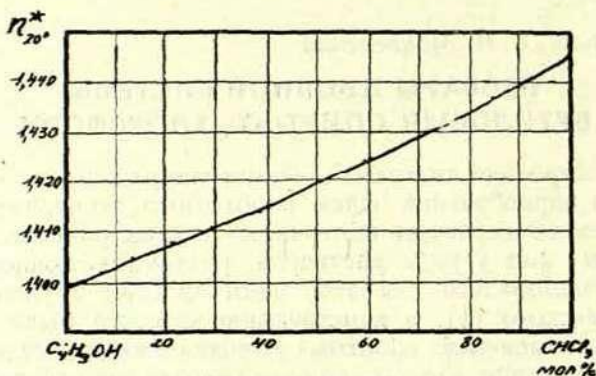


Рис. 1. Калибровочная кривая.

величины, она записывалась (с точностью до десятой градуса); на верхний конец холодильника, который тоже имел шлиф, одевался приемник конденсата и холодильник поворачивался наклонно вниз.

После отбора 5 капель конденсата приемник снимался и быстро закрывался притертой пробкой; нагрев жидкости прекращался.

Далее определялся состав конденсата (см. выше).

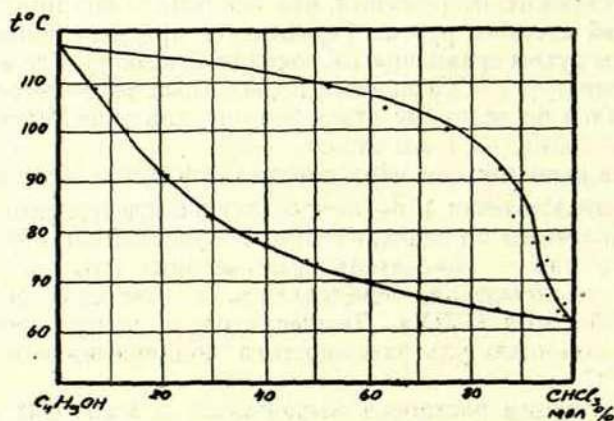


Рис. 2. Изобары системы C₄H₉OH-CHCl₃.

Чистота исходных веществ — хлороформа и бутилового спирта проверялась путем сравнения их показателей преломления и температур кипения с табличными данными (2).

Полученные результаты сведены в таблицу.

Сводная таблица результатов

№№ эксп.	Мол. % CHCl_3	$n_{20}^{\text{ж}}$	t° кип. С	$n_{20}^{\text{п}}$	Состав пара мол. % CHCl_3
1	0,00	1,399	117,5	1,399	0,0
2	10,00	1,403	104,5	1,427	63,5
3	20,00	1,407	92,0	1,437	85,5
4	30,00	1,411	83,0	1,438	88,0
5	40,00	1,415	77,5	1,440	91,5
6	50,00	1,420	73,3	1,441	92,5
7	60,00	1,425	69,8	1,442	94,5
8	70,00	1,429	67,0	1,442	94,5
9	80,00	1,434	65,0	1,444	98,0
10	90,00	1,439	63,2	1,444	98,0
11	100,00	1,445	61,2	1,445	100,0
12	6,45	1,402	109,0	1,421	52,5
13	13,42	1,405	100,0	1,432	75,0
14	21,00	1,408	91,5	1,439	90,0
15	29,24	1,411	83,3	1,440	91,5
16	38,15	1,414	78,5	1,442	94,5
17	48,10	1,419	74,0	1,442	94,5
18	59,00	1,424	70,2	1,442	94,5
19	71,25	1,430	66,6	1,443	96,5
20	84,75	1,437	64,0	1,443	96,5
21	100,00	1,445	61,2	1,445	100,0

По полученным результатам построена диаграмма «температура кипения — состав жидкой и паробразной фаз». (Рис. 2).

Как видно из диаграммы, составы равновесного пара дают известный разброс точек. Точность определения может возрасти, если с раствором каждого состава проводить несколько определений, а не одно.

ВЫВОДЫ

1. Получены изобары двойной жидкой системы хлороформ—бутиловый спирт(н) при давлении в 760 мм рт. ст.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Вайсбергер, «Физические методы органической химии», I. 62, (1950).
2. «Справочник химика», Т. I и II (1951).

1. The first part of the report is devoted to a general description of the work done during the year. It includes a list of the principal results obtained, and a summary of the methods employed.

Date	Description of work	Results	Conclusions	Remarks
1911.1.1
1911.1.2
1911.1.3
1911.1.4
1911.1.5
1911.1.6
1911.1.7
1911.1.8
1911.1.9
1911.1.10
1911.1.11
1911.1.12
1911.1.13
1911.1.14
1911.1.15
1911.1.16
1911.1.17
1911.1.18
1911.1.19
1911.1.20
1911.1.21
1911.1.22
1911.1.23
1911.1.24
1911.1.25
1911.1.26
1911.1.27
1911.1.28
1911.1.29
1911.1.30

The second part of the report is devoted to a detailed description of the work done during the year. It includes a list of the principal results obtained, and a summary of the methods employed.

The third part of the report is devoted to a detailed description of the work done during the year. It includes a list of the principal results obtained, and a summary of the methods employed.

The fourth part of the report is devoted to a detailed description of the work done during the year. It includes a list of the principal results obtained, and a summary of the methods employed.

М. Н. Нургалиева и Л. К. Лепинь.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ С СОЛЯМИ СЕРЕБРА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ АНИОНА СОЛИ. I.

В работе (1) было показано, что величина сорбции AgF углем из водного раствора этой соли делится на две части: большую — необратимо сорбированную, и меньшую, сорбированную обратимо. Сущность процесса сорбции AgF заключается в том, что часть соли серебра восстанавливается за счет окисления некоторой части поверхностных атомов углерода, а затем, на выделившемся на поверхности угля металлическом серебре, происходит уже вторичный процесс обратимой молекулярной адсорбции соли серебра, молекулярной, поскольку не происходит изменения кислотности среды, тогда как в первичном процессе — восстановления серебра — происходит изменение концентрации водородных ионов. В процессе восстановления участвуют, вероятно, не только свободные поверхностные атомы углерода, но и атомы, связанные с кислородом в поверхностные окислы.

Самый факт покрытия угля пленкой металлического серебра позволил нам использовать полученный таким путем препарат «посеребренного» угля в качестве металлического сорбента с высокоразвитой поверхностью.

В работе, описываемой в этом сообщении, было проведено восстановление серебра углем (иначе говоря, покрытие поверхности активированного угля пленкой металлического серебра) из раствора нитрата серебра, и далее, полученный таким путем посеребренный уголь был применен как металлический сорбент для исследования сорбции хлората, нитрата, сульфата, фторида и ацетата серебра. Данный сорбент можно рассматривать как металлический, если считать, что уголь при этих исследованиях остается полностью неактивным, а активна в адсорбционном смысле лишь поверхность серебра.

Как известно, точное измерение адсорбции солей металла на металле затруднительно, ввиду малой величины сорбции. Необходимо привести в соприкосновение большую поверхность

металла с небольшим количеством раствора для того, чтобы изменение концентрации раствора было бы ощутимым. Иногда для этих целей употребляются очень разбавленные растворы, если имеется в распоряжении подходящий аналитический метод, поскольку процентное изменение концентрации в этом случае больше. Чтобы вести адсорбцию с применением большого количества адсорбента (металла) и малого объема раствора иногда прибегают к процессу процеживания раствора через колонку, наполненную тонким порошком металла. Однако этот метод может быть использован только для таких систем, где равновесие устанавливается очень быстро, кроме того большой недостаток метода заключается в том, что колонка с металлом должна быть промыта и высушена перед каждым измерением.

Применение меченых атомов выглядит заманчиво, работы в этом направлении начинают ставиться в лаборатории King'a (2, 3, 4). Однако, исследование обратимости процесса сорбции ими проводится промыванием пластинок металла после каждого проведенного процесса сорбции соли на пластинке, что, безусловно, сопряжено с внесением большой ошибки и потерей времени. Тем более, что приходится ставить дополнительные эксперименты для внесения поправки на смачиваемость пластинок.

Применение же посеребренного угля, представляющего собой «металлический сорбент» с высокоразвитой поверхностью в 60 м²/г серебра (1), и использование нами метода измерения адсорбции с одной навеской (5) исключают эти недостатки.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЕЗЗОЛЬНОГО УГЛЯ С РАСТВОРАМИ НИТРАТА СЕРЕБРА

Беззольный уголь готовился по методу, описанному в предыдущих сообщениях (1), из перекристаллизованной сахарозы, и активировался в токе СО₂ при 1000°C, в результате чего были получены препараты достаточно активного крупнопористого угля. Сначала на таком угле была исследована кинетика сорбции AgNO₃. Полученные данные приведены в таблице 1. Как видно из цифр этой таблицы в начальной стадии скорость сорбции соли весьма высока, затем процесс замедляется, но, однако, полностью не затухает: после 24 часов наблюдается дальнейшее изменение концентрации AgNO₃.

Опыты проводились при комнатной температуре, колебавшейся в пределах 18—20°C, и при красном свете.

Таблица 1.

Скорость взаимодействия AgNO_3 с углем (опыты велись с отдельными навесками по 0,5 г угля + 50 мл раствора)

№№ опытов	0,05 N раствор AgNO_3			0,1N раствор AgNO_3		
	Время в час.	a мэ/г	$\frac{\Delta a \text{ мэ/г}}{\Delta t}$ 10 мин.	Время в час.	a мэ/г	$\frac{\Delta a \text{ мэ/г}}{\Delta t}$ 10 мин.
1	10 мин.	0,61	0,61	10 мин.	0,71	0,71
2	20 „	0,62	0,01			
3	30 „	0,63	0,01	30 „	0,73	0,01
4	1 час.	0,65	0,06	1 час.	0,70	—
5	2 „	0,63	—	2 „	0,84	0,02
6	3 „	0,68	0,008	3 „	0,79	—
7	5 „	0,73	0,004	5 „	0,91	0,01
8	24 „	0,9	0,001	24 „	1,02	0,001

Для приготовления угля, полностью покрытого пленкой металлического серебра, с целью использования его в качестве металлического сорбента, нам необходимо было установить время, в течение которого практически заканчивается процесс восстановления серебра углем. Однако, на основании результатов опытов по кинетике мы этого установить не могли, ибо процесс взаимодействия угля с AgNO_3 идет, как мы видели выше, замедленно. Поэтому раствор AgNO_3 в контакте с углем мы оставляли стоять в течение 10 дней, при постоянном помешивании. Проверка концентрации раствора подряд несколько дней после десятидневного перемешивания и прибавления новых порций раствора показали, что этот срок вполне достаточен для практического завершения поглощения серебра углем. Общее количество извлеченного из раствора серебра равнялось 3,286 мэ/г угля. Полученный таким образом посеребренный уголь отмучивался от избытка выделившегося серебра (1), отмывался горячей водой от ионов серебра и анализировался на содержание в нем остатка металлического серебра. Для этой цели уголь обрабатывался конц. азотной кислотой. Содержание серебра оказалось равным 0,6 мэ/г угля. Примерно то же количество, в пределах ошибок опыта, было обнаружено методом сжигания угля. Этот результат является на много заниженным по сравнению с количеством серебра, найденным в угле, посеребренным раствором AgF (1,02 мэ/г) (1). Повидимому, сказывается специфическое влияние аниона NO_3^- .

С препаратом угля, содержащим 0,6 мэ серебра на грамм угля, с целью его характеристики, были произведены дальнейшие исследования.

**СОРБЦИЯ AgClO_4 , Ag_2SO_4 , AgNO_3 , $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$, AgF НА УГЛЕ,
ПОКРЫТОМ ПЛЕНКОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЕРЕБРА**

Растворы солей готовились из нитрата серебра путем перевода его в карбонат и растворения последнего в соответствующей кислоте, определенной концентрации. Сначала в опытах с отдельными навесками была измерена скорость сорбции этих солей на посеребренном угле. Данные этих опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2.

AgClO_4 (0,3 г угля+20 мл 0,09 N раствора AgClO_4).

№№ опытов	Время	а мг/г	$\frac{\Delta a \text{ м э/г}}{\Delta t}$ 10 мин.
1	5 мин.	0,13	0,26
2	20 "	0,166	0,024
3	30 "	0,18	0,026
4	1 час.	0,186	0,002
5	2 "	0,2	0,002
6	19 ч. 30 м.	0,18	—
7	45 часов	0,206	0,0001

Ag_2SO_4 (0,2 г угля+25 мл 0,05 N раствора Ag_2SO_4).

1	5 мин.	0,065	0,130
2	15 "	0,095	0,03
3	30 "	0,095	0,0
4	1 час	0,085	—
5	2 часа	0,095	0,001
6	3 "	0,092	—
7	5 "	0,089	—
8	24 "	0,112	0,0001

AgNO_3 (0,2 г угля+25 мл 0,05 N раствора AgNO_3).

1	5 мин.	0,23	0,46
2	15 "	0,29	0,06
3	30 "	0,29	0,00
4	1 час	0,3	0,003
5	2 часа	0,3	0,00
6	3 "	0,3	0,00
7	5 "	0,3	0,00
8	24 "	0,37	—

$\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$ (0,2 г угля+25 мл 0,05 N раствора соли $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$).

1	15 мин.	0,706	0,48
2	20 "	0,89	0,38
3	30 "	0,877	—
4	1 час	0,828	0,013
5	2 часа	0,906	—
6	3 "	1,03	0,020
7	5 "	0,98	—
8	24 "	1,11	0,001

Как видно из цифр этой таблицы скорость адсорбции зависит от аниона соли, однако, во всех системах, примерно, через полчаса достигается длительное время не меняющееся значение величины адсорбции.

Снятие изотермы адсорбции — десорбции AgClO_4 , Ag_2SO_4 , AgNO_3 на посеребренном угле проводилось методом измерения сорбции с одной навеской, причем взятие проб производилось через полчаса, и исследование всего цикла адсорбции и десорбции заканчивалось в течение 20 часов. Величина адсорбции и десорбции во всех системах учитывалась по изменению концентрации Ag^+ ионов, определяемой по методу Фольгарда в си-

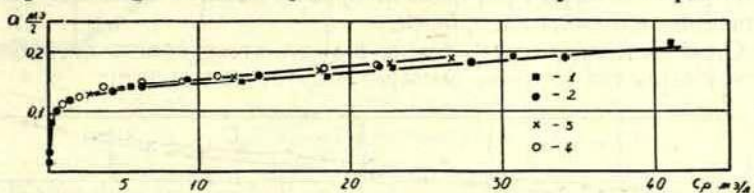


Рис. 1. Изотермы сорбции — десорбции AgClO_4 на угле, посеребренном с помощью AgNO_3 : 1 — 1-я сорбция, 2 — 1-я десорбция, 3 — 2-я сорбция, 4 — 2-я десорбция.

стеме AgClO_4 — $\text{Ag}(\text{C})$ и путем титрования бромидом калия с индикатором родамин Б во всех остальных системах. Результаты этих опытов иллюстрируются рис. 1, 2, 3, где даны кривые зависимости величины адсорбции иона серебра (a) в мг/г угля от равновесной концентрации (C_p) в мг/л раствора соли.

Как показывает рис. 1, как в первичном так и во вторичном цикле сорбции AgClO_4 кривые десорбции оказываются совпадающими с кривыми адсорбции, что указывает на то, что процесс сорбции этой соли на посеребренном угле обратим.

Рис. 2, на котором изображены два цикла адсорбции и десорбции Ag_2SO_4 на посеребренном угле, показывает, что кри-

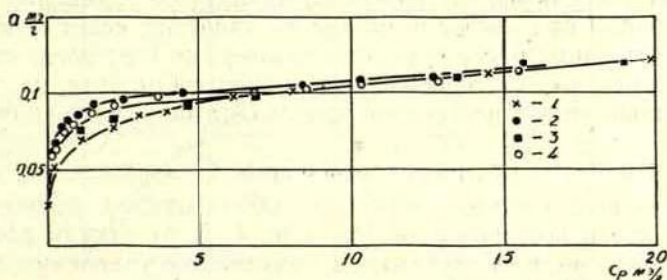


Рис. 2. Изотермы сорбции — десорбции Ag_2SO_4 на угле, посеребренном с помощью AgNO_3 : 1 — 1-я сорбция, 2 — 1-я десорбция, 3 — 2-я сорбция, 4 — 2-я десорбция.

вая первичной адсорбции совпадает с кривой вторичной адсорбции, также как обе кривые десорбции налагаются друг на друга. Однако, между ними имеется некоторое расхождение. Кривые десорбции при более низкой концентрации располагаются несколько выше кривых адсорбции. Но это расхождение в данном случае едва ли можно рассматривать как гистерезисную петлю, скорее всего следует приписать неточности измерений (имея в виду трудности работы с одной навеской).

Такое же расхождение наблюдается на кривых адсорбции и десорбции нитрата серебра (рис. 3), где значения величины десорбции на всем протяжении кривой лежат несколько выше значений величины адсорбции.

Однако, нужно иметь также в виду, что скорость десорбции может быть значительно меньше скорости адсорбции.

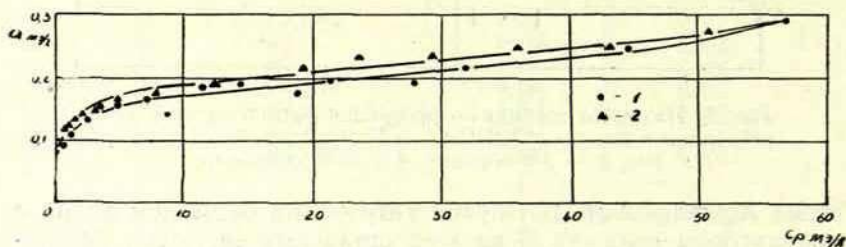


Рис. 3. Изотермы сорбции — десорбции AgNO_3 на угле, посеребренном с помощью раствора AgNO_3 : 1 — 1-я сорбция, 2 — 1-я десорбция.

Пробы для анализа брались, как было указано выше, через полчаса, руководствуясь при этом результатами исследования кинетики адсорбции в данных системах. Удлинить время всех опытов мы не могли, так как были лимитированы сроком 18—20 часов, в течение которого должны были быть закончены опыты по снятию изотерм всего цикла. Ибо удлинение срока наблюдений, как показали опыты по кинетике, ведет к возрастанию величины адсорбции, повидимому, за счет того, что поверхностная пленка серебра, выделившегося на угле, не сохраняется постоянной, постепенно происходит нарушение ее сплошности.

Если нанести на график отношения C_p/a против C_p получаем для всех систем, причем для обоих циклов, кривые, вогнутые к оси концентрации (см. рис. 4, 5, 6) откуда следует, что процесс, во всех случаях, не подчиняется уравнению мономолекулярной адсорбции.

Для сравнения была снята кривая адсорбции фторида серебра (рис. 7) (методом одной навески) на том же сорбенте.

на котором была исследована адсорбция всех вышеприведенных солей, т. е. на угле посеребренном из раствора нитрата серебра.

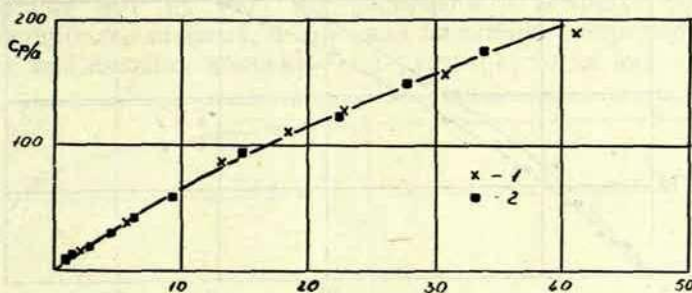


Рис. 4. Изотермы сорбции — десорбции AgClO_4 , в координатах $C_p/a - C_p$. 1 — 1-я сорбция, 2 — 1-я десорбция.

Нанесение на график отношения C_p/a по C_p дает кривую (рис. 8), вогнутую к оси концентрации, тогда как отношение этих же параметров для адсорбции фторида серебра на угле, посеребренном с помощью AgF , выражалось, как было показано в предыдущем сообщении (1), прямой линией, т. е. процесс подчинялся уравнению мономолекулярной адсорбции.

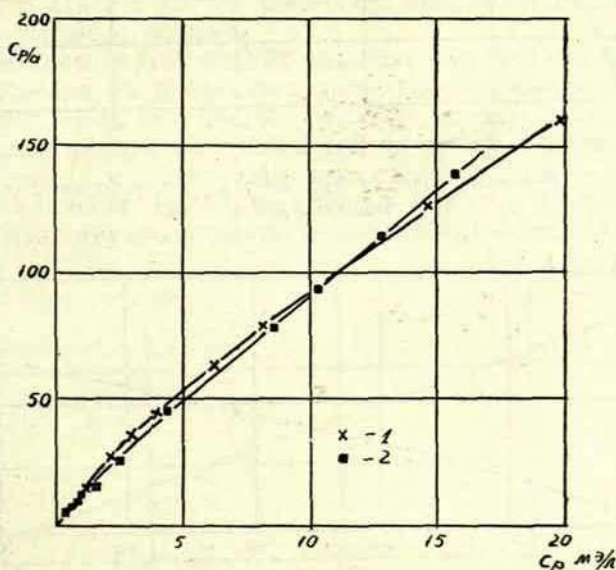


Рис. 5. Изотермы сорбции и десорбции Ag_2SO_4 , в координатах $C_p/a - C_p$. 1 — 1-я адсорбция, 2 — 1-я десорбция.

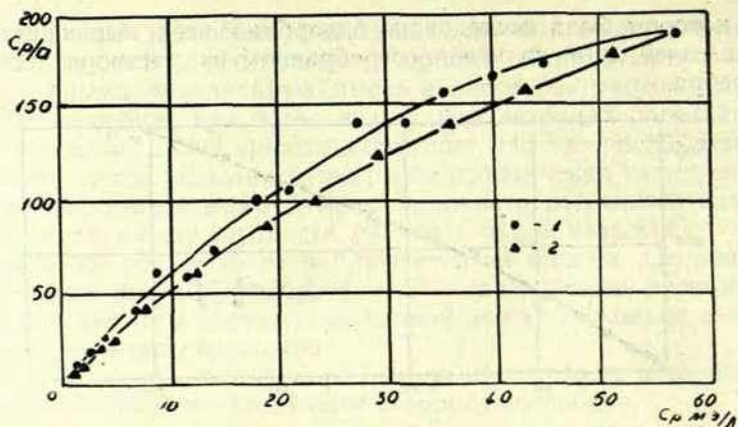


Рис. 6. Изотермы сорбции — десорбции AgNO_3 , в координатах $C_p/a - C_p$. 1 — 1-я сорбция, 2 — 1-я десорбция.

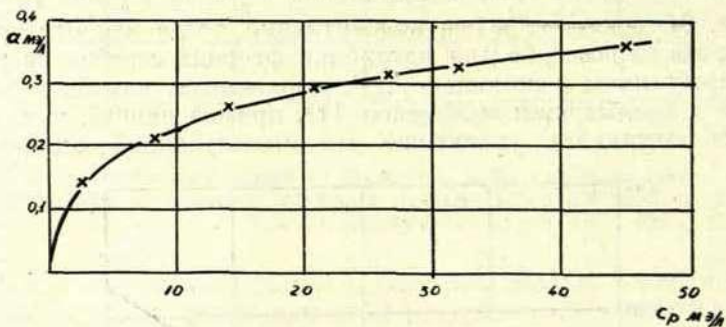


Рис. 7. Изотерма сорбции AgF на угле, посеребренном с помощью AgNO_3 .

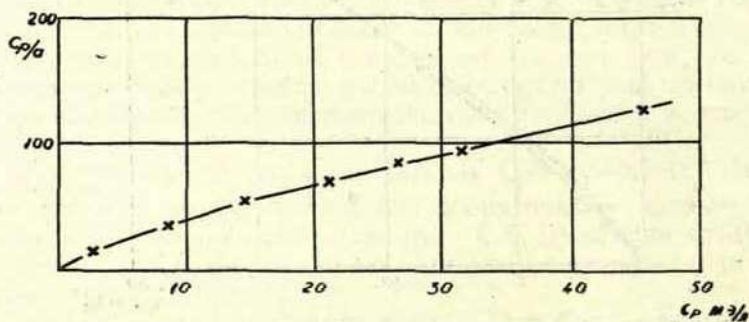


Рис. 8. Изотерма сорбции AgF , в координатах $C_p/a - C_p$

Сравнивая, кривые адсорбции фторида серебра на этих адсорбентах, разного происхождения, можно видеть, что изотерма адсорбции AgF на угле, посеребренном с помощью AgNO_3 , является более пологой, и значения адсорбции непрерывно растут с повышением концентрации раствора, тогда как адсорб-

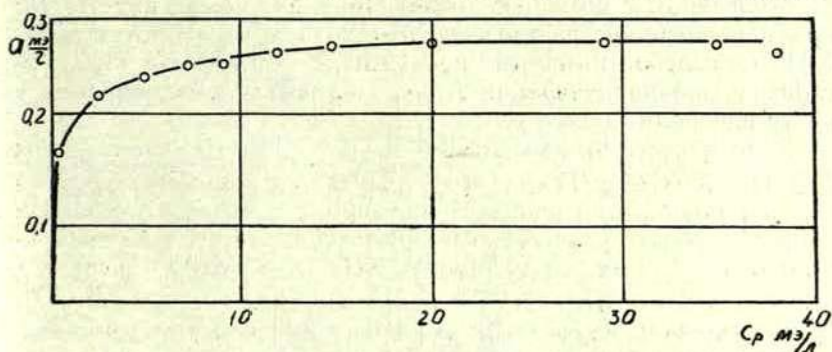


Рис. 9. Изотерма сорбции Ag_2SO_4 на угле, посеребренном с помощью AgF .

ция фторида серебра углем, посеребренным с помощью AgF , резко растет, начиная уже с очень малых концентраций раствора соли и далее с ростом последней принимает определенное не изменяющееся значение.

Выявленное в этих опытах различие в величинах адсорбции ионов серебра на препаратах угля, посеребренных в присутствии различных анионов (F^- и NO_3^- ионов) заставило провести исследование адсорбции тех же солей серебра на угле посеребренном в растворе фторида серебра. Снятая нами изотерма адсорбции Ag_2SO_4 на данном сорбенте (рис. 9) напоминает изотерму, полученную в системе $\text{AgF}-\text{Ag}[\text{C}(\text{AgF})]$ (1).

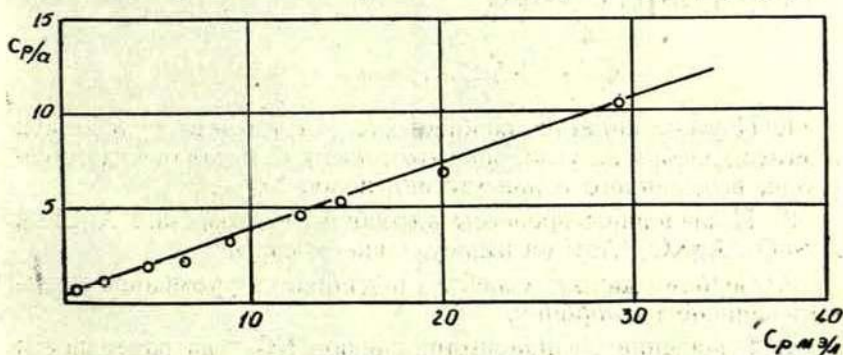


Рис. 10. Изотерма сорбции Ag_2SO_4 , в координатах $C_p/a - C_p$.

Она круто поднимается уже при малых концентрациях Ag_2SO_4 , при 0,2 мэ/л раствора адсорбция соли доходит до 0,22 мэ/г угля и приобретает не изменяющееся значение 0,27 мэ/г угля, начиная примерно с концентрации раствора соли 12,0 мэ/л. Сопоставляя эти данные со значениями адсорбции Ag_2SO_4 на угле, посеребренном с помощью AgNO_3 (рис. 2), можно видеть, что при концентрации раствора соли 0,2 мэ/л адсорбирует лишь 0,053 мэ серебра на г угля, при 12 мэ/л — 0,105 мэ/г угля, повышение же концентрации Ag_2SO_4 приводит к непрерывному росту адсорбции ионов серебра.

Если нанести на график отношение C_p/a и C^p для системы $\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{—Ag}[C(\text{AgF})]$ (рис. 10), получается прямая, указывающая на подчинение процесса адсорбции сульфата серебра на данном сорбенте уравнению мономолекулярной адсорбции. Соотношение $C_p/a\text{—}C_p$ в системе $\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{—Ag}[C(\text{AgNO}_3)]$ (рис. 5) выражалось кривой вогнутой к оси состава.

В последнем случае, как это видно из кривых, поверхность сорбента в разбавленных растворах оказывается менее активной по отношению к ионам серебра, по сравнению с поверхностью серебра, восстановленного в присутствии более индифферентного аниона фтора.

Причина пониженной активности серебра, восстановленного углем из раствора AgNO_3 по сравнению с серебром, восстановленным углем из раствора AgF , кроется повидимому, в нечистоте поверхности серебра, полученного первым методом: в присутствии NO_3^- ионов часть серебра, возможно, переходит в Ag_2O и, образовавшаяся окисная пленка тормозит процесс адсорбции ионов серебра на серебре при малых концентрациях соли в растворе.

Таким образом, сорбция солей серебра на угле, посеребренного с помощью AgNO_3 , повидимому протекает не на двух-, а на трехфазном сорбенте.

ВЫВОДЫ.

1. Изучена кинетика сорбции хлората, нитрата, сульфата и ацетата серебра на угле, покрытом пленкой металлического серебра, выделенного в присутствии ионов NO_3^- .
2. Исследованы процессы адсорбции и десорбции AgClO_4 , Ag_2SO_4 , AgNO_3 , AgF на вышеуказанном сорбенте.
3. Сорбция данных солей не подчиняется уравнению мономолекулярной адсорбции.
4. Выделенная, в присутствии ионов NO_3^- на поверхности угля пленка серебра содержит, повидимому, окись серебра, в

отличие от пленки серебра, выделенной на угле в присутствии F^- -ионов.

В работе принимал участие студент А. Х. Камрад.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Л. К. Лепинь, М. Н. Нургалиева, Г. В. Страхова, Ж. Ф. Х. 30, 286, 1956.
2. C. V. King and R. K. Schochet, J. Phys. Chem. 57, 895, 1953.
3. C. V. King, J. Phys. chem. 58, 910, 1954.
4. C. V. King and B. Levy, J. Phys. chem. 59, 910, 1955.
5. L. Lepin, G. Strachova, Z. Phys. chem. (A) 176, 303, 1936.

A. Groskaufmanis, U. Alksnis

ALUMINIJA CHLORIDA KRISTALHIDRATA ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) LUMINESCENCE.

Pētot aluminiņa bazisko chlorīdu luminescenci mūs ieinteresēja jautājums par pašu kristalhidratu. Kā zināms, aluminiņa ions neluminescē, jo tikpat redzamā, kā ultravioletā gaisma ir par vāju, lai varētu ierosināt kādu no aluminiņa 2 p elektroniem, kuri pēc 3 p un 3 s elektronu aiziešanas kļuvuši par «ārējiem» elektroniem. Jaun pēdējā 3 s elektrona pacelšanai no pamatstāvokļa pirmā ierosinātā stāvoklī (3 s — 3 p) vajadzēja enerģiju ne mazāku par 6,6 eV (¹), kas atbilst izstarojumam ar viļņu garumu 1860 Å, bet 2 p elektrona ierosināšanai vajaga daudz lielāku enerģiju. Nav aluminiņam arī nepilnīgi aizpildītas elektronu čaulas, kā tas ir piemēram chromam, retzemju elementiem u. c., kur iespējamas tā sauktās «aizliegtās» pārejas (par aizliegtām pārejām kā zināms sauc tādas, kur nemainas palīgkvantu skaitlis l), kas tiek uzskatītas par luminescences iemeslu šiem elementiem.

Aluminiņa baziskie chlorīdi tika pagatavoti šķīdinot metalisko aluminiņu koncentrētā aluminiņa chlorīda šķīdumā. Šādā ceļā ieguva produktus ar dažādu izšķīdušā metala saturu, pie kam produkti ar mazāku metala saturu bij kristaliski, bet ar lielāku — stiklveida. Ja šos stiklus apstaroja ar dzīvsudraba lampas gaismu, kurai iepriekš ar attiecīgo filtru palīdzību bij nodzēsta redzamā gaisma, tad ultravioletās gaismas iedarbībā stikli sāka izstarot bāli zilu gaismu. Šo gaismu ievadīja spektrografā un fotografeja. Pretēji stikliem, kristaliskie aluminiņa baziskie chlorīdi neluminescēja.

Rodas jautājums, no kurienes šī luminescence, t. i., kas tie par elektroniem, kurus dzīvsudraba lampas ultravioletā gaisma paceļ uz augstākiem līmeņiem, no kuriem atpakalnākot tie izstaro gaismu. Vispirms, kas zīmējas uz pašu ultravioleto gaismu, tad filtrs laida cauri izstarojumu ar viļņu garumu 302—405 mμ, kas atbilst enerģijām:

$$E_1 = \frac{hc}{\lambda \cdot 10^{-7}} \cdot \frac{1}{1,6 \cdot 10^{-12}} = \frac{6,62 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{302 \cdot 10^{-7} \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}} = 4,11 \text{ eV}$$

un tāpat $E_2 = 3,07 \text{ eV}$.

Tādas eksperimentā lietotā ultravioletā gaisma varēja ierosināt tikai tādus elektronus, kuru pacelšana augstākā enerģētiskā līmenī neprasīja vairāk par 4,11 eV. Kur ir šie elektroni?

Atbildi uz šo jautājumu mums deva kāds jauns fakts, proti mēs novērojām, ka arī alumīnija chlorīda kristalhidrāts pēc vairāk stundu apstarošanas sāk luminescēt, pie kam, ja apstaroto kārtiņu nesajauc ar neapstaroto, tad apstarošanu atkārtojot, neatkarīgi no tā, cik ilgs bija pārtraukums, luminescence iesākas tūlīt.

1. zīmējumā parādīta alumīnija chlorīda kristalhidrāta luminescences spektrograma: a) nepārtraukti apstarojot vienu slāni 20 stundas, b) apstarojot tikpat ilgi, bet pēc ikkatrām 5 stundām mainot slāni. Zīmējumā redzams, ka abu uzņēmumu labās pusēs kur uzņemtas Hg lampas līnijas, ir vienādi intensīvas, turpretim kreisās pusēs, kur fotografēta luminescence, ir intensitātes ziņā stipri atšķirīgas.



1. zīm. $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$ luminescences spektrs: a) nemainot apstarošanas vietu (apakšā), b) mainot apstarošanas vietu (augšā).

Par luminescences iemeslu alumīnija chlorīda kristalhidrātā var būt tikai divi elektroni: vai nu chlora vai skābekļa papildelektroni, kuru atraušanai vajadzīgi attiecīgi 3,72 un 3,07 eV. Sekojoši apsvērumi dod pamatu pieņemt, ka ultravioletā gaisma atrauj skābekļa papildelektronu:

1. Mazāks atraušanas darbs (3,07 pret 3,72 eV).

2. Bezūdens alumīnija chlorīda apstarošana neizsauc tā luminescenci; to mēs vairāk reizes pārbaudījām.

3. No rentgenogrāfiskiem pētījumiem zināms, ka $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$ kristalā ūdens molekulas ir tuvāk alumīnijam, nekā chlora ions; atrautajam elektronam, domājams, būtu jāpārnāk pie alumīnija, jo alumīnija tieksmes pēc trešā, 3 s elektrona ir 28,4 eV.

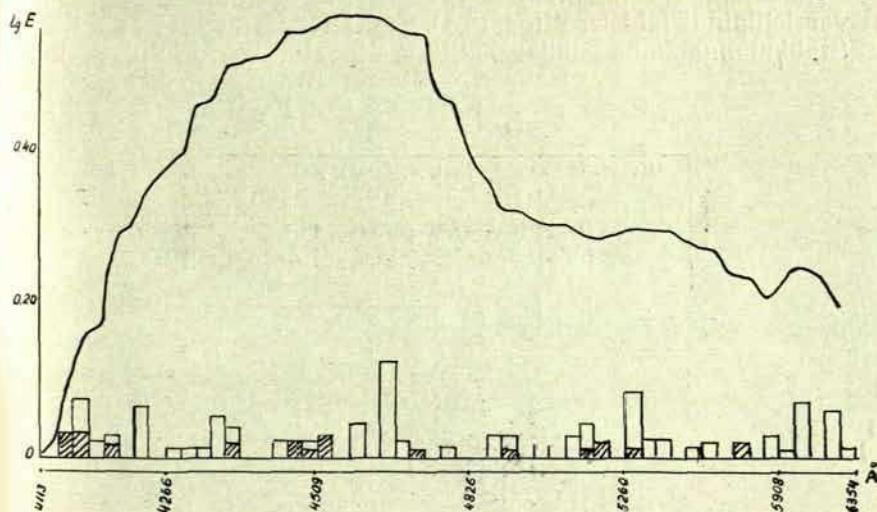
4. Sildot alumīnija chlorīda kristalhidrātu izdalās chlorūdeņradis, no kā var spriest, ka alumīnijs ir atbīdījis ūdeņraža ionu no skābekļa.

5. Pēc V. V. Zeļinska, (2) hidroksila grupa ir tipiska auksochroma grupa, t. i. luminescenci veicinoša. Iespējams, ka tas izskaidrojams ar to, ka šī grupa piegādā «lētus» (mazs atraušanas darbs) elektronus.

Ja luminescenci izsauc elektroni, kuri ar ultravioletās gaismas palīdzību pārnesti no skābekļa pie alumīnija, tad luminescences spektrā lielākā vai mazākā mērā būtu jāizpaužas alumīnija emi-

sijas spektriem. Kā zināms, aluminiyam ir pavisam 3 emisijas spektri: Al I, Al II un Al III, skatoties pēc tā kurš elektrons izsauc izstarojumu. Šinī gadījumā varētu sagaidīt pēdējos divus: Al III būtu tādā gadījumā, ja atnāk atpakaļ viens elektrons, Al II — ja atnāk atpakaļ divi. Jāsaka, ka aluminiya tieksme pēc otrā elektrona ir samērā vēl liela — 18,824 eV. Turpretim Al I spektra izpaušanās šē būtu mazāk varbūtīga, jo aluminiya tieksme pēc trešā, 3 p elektrona ir tikai 5,985 eV.

2. zīmējumā dota aluminiya chlorida kristalhidrata luminescences likne: pa ordinātu asi atlikts luminescences intensitātes logaritms, bet pa abscisu asi — attiecīgie izstarojuma viļņu ga-



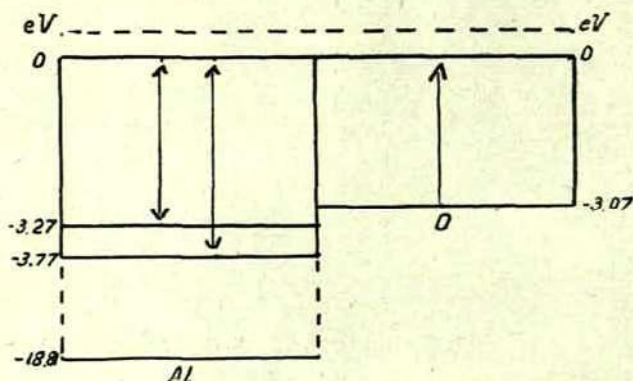
2. zīm. $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$ luminescences intensitātes likne atkarībā no viļņu garuma. Apakšā: Al II un Al III spektru līniju sadalījums.

rumi. Kā redzams, liknē neizpaužas atsevišķas spektra līnijas, bet tā rāda nepārtrauktu izstarojumu tomēr ar dažādu sablīvējumu pie dažādiem viļņu garumiem. Vispirms jau redzami trīs maksimumi pie viļņu garumiem 4509—4656, 5260—5550 un 5908—6254 Å; bez tiem dažādās vietās ir lūzumi un horizontāli atlocījumi, kur, raugoties no maksimumu stāvokļa, izstarojuma intensitātes krišana apstājas. Kā uz liknes neizpaužas tieši atsevišķas aluminiya spektra līnijas ir saprotams, jo daļa tās enerģijas, kas tika ieguldīta elektronu ierosināšanā, aizgāja atomu svārstībām molekulā un šis svārstību spektrs klājas pāri elektronu pāreju spektriem.

Pēc sekojošām pazīmēm var spriest, ka liknē izpaužas Al III un Al II spektri:

1. Daudzi lūzumi un horizontālie atlocījumi pēc viļņu garuma ļoti tuvi Al II un Al III spektru līnijām, tāpat trīs minētie maksimumi. Piemēram, lielā maksimuma vidus ir starp 4565 un 4595 Å. Pēc viļņu garumiem šīnī intervalā ieiet 5 Al II līnijas no 4585,820—4589,75 Å Otrā maksimuma sākums pie 5313 Å ir tuvs trim Al II līnijām ar viļņu garumiem 5310,76, 5312,32 un 5316,07 Å; trešajā maksimumā starp 5989 un 6073 Å var ietilpināt 8 Al II līnijas ar viļņu garumiem 5999,85—6073 Å; līknes izliekumu pie 4148 un 4186 Å var vēst sakarā ar 4 Al III līnijām 4149,897—4150,88 Å un 4188,88 Å utt.

2. Luminescences līknes rajonā pēc viļņu garumiem pavisam var ietilpināt labi izpētītos (3,4) 24 Al III un 105 Al II līnijas. Stabiņu augstums atbilst līniju skaitam dotā līknes intervalā.



3. zīm. Al II spektra apakšējie elektronu līmeņi 4109—6200 Å rajonā.

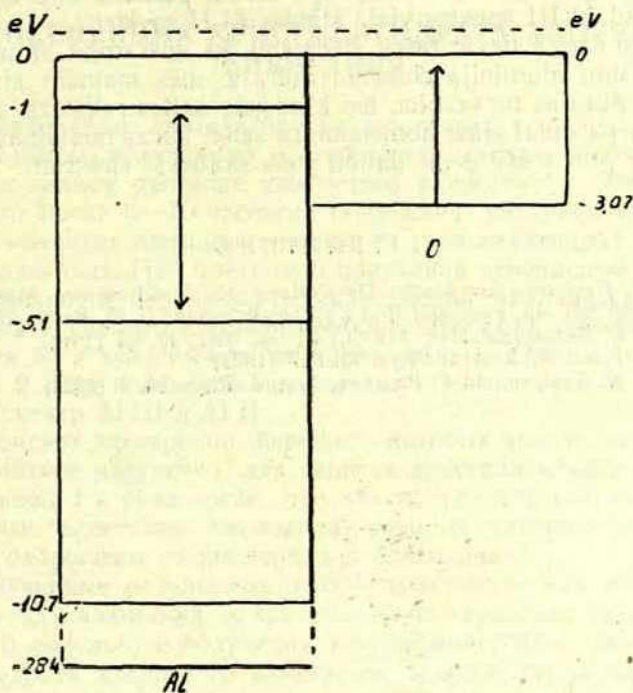
Stabiņu gaišā daļa dod Al II, bet melnotā daļa Al III līniju skaitu. Kā redzams, ir zināms sakars starp stabiņu novietojumu un augstumu un līknes formu.

3. Līknes rajonā novietojošos Al II līniju elektronu pāreju analīze rāda, ka gandrīz visi apakšējie enerģētiskie līmeņi atrodas šaurā rajonā 3,27—3,77 eV no ionizācijas robežas. Tas nozīmē, ka mēģinājumā lietotā ultravioletā gaisma var pacelt elektronus līdz ionizācijas robežai un pāri tai. Bet zināms, ka šīs robežas tuvumā elektronu enerģētiskie līmeņi ir ļoti tuvi, kādēļ elektroniem no augstākiem līmeņiem atpakaļnākot dabūs daudz līniju ar tuviem viļņu garumiem. Līdzās atomu svārstībām tas būtu otrs iemesls luminescences spektra nepārtrauktībai.

4. Trešajā un 4. zīmējumā parādīti līknes rajonā ietilpstošo Al II un Al III spektru līniju elektronu pāreju apakšējie līmeņi.

Ionizācijas robeža apzīmēta ar 0, bet dažādi enerģētiskie līmeņi uz atoma kodola pusi ar $-3,27, -3,77$ eV utt. līdz elektronu pamatlīmeņiem $-18,824$ un $-28,44$ eV. Ja tagad pieņemam, ka ultravioletā gaisma ir atsviedusi elektronus no skābekļa (līmenis $-3,07$ eV) aiz ionizācijas robežas, tad enerģētiski izdevīgāk elektronam pāriet pie alumīnija, nekā atpakaļ pie skābekļa.

Vēl jāatbild uz jautājumu, kādēļ alumīnija chlorīds neluminescencē tūlīt, bet pēc vairākām stundām no apstarošanas sākuma.



4. zīm. Al III spektra apakšējie elektronu līmeņi 4100—6200 Å rajonā.

Acīmredzot pirmajā gājienā, kad ultravioletā gaisma aizsvieda elektronus pāri ionizācijas robežai, tie atpakaļnākot izstaroja tāds viļņu garumus, kas neietilpst luminescences līknes robežās, tātad elektroni arī nenonāca uz reizi uz tiem enerģētiskiem līmeņiem, kas atzīmēti 3. zīmējumā. Var domāt, ka pirmo reizi elektroni atpstājas uz kāda no tā sauktajiem metastabīliem līmeņiem, no kura to var noņemt tikai otrs gaismas kvants, bet tieši izstarot no kura elektroni nevar. Pēc šīs otreizējās ierosināšanas tad elektrons izstarojot var nonākt uz 3. zīmējumā atzīmētiem līmeņiem

(3,27—3,77 eV). Līdztekus tam, cik elektronu šajos līmeņos uzkrājas, tad arī sākas luminescence.

Tas pats zīmējas arī uz Al III spektra elektroniem. No zīmējuma redzams, ka šie apakšējie līmeņi ieņem daudz plašākas robežas (5,1—10,7 eV). Tas nozīmē, ka pirmais 3 s elektrons stipri tiecas uz pamatstāvokļa pusi. No šiem līmeņiem ar eksperimentā lietoto ultravioleto gaismu elektronus uz ionizācijas robežu atsviest vairs nevar. Bet luminescencē izpaudīsies Al III spektrs tikai tik ilgi, kamēr pie alumīnija atoma pārnāks otrs 3 s elektrons, tad Al III spektra vietā stāsies Al II spektrs.

No šīs sacītā nevar taisīt slēdzienu, ka apstarojot ar ultravioleto gaismu alumīnija chlorīda hidratu, mēs mainām alumīnija vērtību. Mainas ne vērtība, bet ķīmiskās saites raksturs: no ionu saites tā pa daļai kļūst homeopolara saite, kuras nodibināšanā no skābekļa puses sāk ņemt daļību paša skābekļa elektroni.

LITERATURA

1. W. Grotrian, Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen, II 23, Berlin 1928.
2. В. В. Зелинский, Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 43 (1949).
3. F. Paschen, Ann. d. Phys. 71, 537 (1923).
4. R. A. Sawyer und F. Paschen, Ann. d. Phys. 84, 1 (1927).

А. Гроскауфманис, У. Алкснис

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛГИДРАТА ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

Исследовалась люминесценция некоторых основных хлоридов алюминия, полученных растворением металлического алюминия в водном растворе хлористого алюминия и обнаружилось, что после 5—10-часового облучения ультрафиолетовым светом начинает люминисцировать и кристаллгидрат хлористого алюминия. При повторном облучении независимо от продолжительности перерыва, люминесценция начинается сразу. Были сняты спектры люминесценции и построена кривая интенсивности ее в зависимости от длины волны. Кривая показана на рис. 2. Ряд признаков показывает, что на кривой проявляется спектр $Al\ III$ и $Al\ II$.

В поисках электронов, переходы которых могут давать люминесцентное излучение, ряд свойств кристаллгидрата алюминия приводит к убеждению, что это могут быть только дополнительные электроны кислорода, которые ультрафиолетовым светом отброшены от кислорода к алюминию.

Полученные результаты нельзя трактовать как изменение валентности алюминия, а как изменение характера химической связи. В результате облучения ультрафиолетовым светом кристаллгидрата хлористого алюминия, ионная связь алюминия частично перешла в гомеополярную. Такая возможность полностью согласуется с современными представлениями о химической связи.

Ю. Р. Балодис

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОМИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ МЕТАЛЛА, СВОБОДНО КОРРОДИРУЮЩЕГО В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

I. ВВЕДЕНИЕ

Большое число процессов как в природе, так и в технике происходит на поверхностях раздела фаз. Отсюда вытекает важность изучения этих поверхностей. Однако, это изучение сталкивается с большими трудностями, поскольку подлежащие изучению пограничные слои, обладающие иными свойствами, чем толща вещества, являются крайне тонкими и недоступными для непосредственного наблюдения. Поэтому используются различные косвенные методы, дающие возможность судить о состоянии поверхности раздела фаз и происходящих на ней процессах. Весьма плодотворными оказались электрохимические методы, применяемые главным образом для изучения процессов, происходящих на границах металл—раствор электролита. Несмотря на большие успехи, достигнутые при помощи электрохимических методов, ряд вопросов, связанных с изучением границы металл—раствор, еще ждет своего разрешения, напр. вопрос об омическом сопротивлении пограничного слоя свободно корродирующего (без воздействия внешнего тока) металла.

Последний вопрос имеет особенно большое значение в случаях, когда металл покрывается защитными пленками, тормозящими процесс коррозии. В таких случаях расчетные формулы, основанные на гетерогенно-электрохимической или гомогенно-электрохимической теориях, становятся неприменимыми, и возникают затруднения также при интерпретации поляризационных кривых. По мнению автора настоящей работы исследователями до сих пор недооценивалось значение омического сопротивления пограничного слоя. Еще не разработаны ни теория, ни методы определения этой величины для свободного корродирующего металла. Попытки В. И. Мюллера определить

«сопротивление пор» при помощи постоянного тока [1, 2, 3] и рассчитать эту величину [4] дали мало убедительные результаты. Применение переменного тока для измерения омического сопротивления электрода не дает величины, характерной для свободно корродирующего металла. Определяемое таким образом сопротивление зависит от частоты тока.

Основная цель настоящей работы, — попытаться разработать метод измерения омического сопротивления пограничного слоя свободно (без воздействия внешнего тока) корродирующего металла.

II. МЕТОДИКА

Дифференцирование известного уравнения

$$V = E - \Delta E - I \cdot r_b \quad (1)$$

по току I дает

$$\frac{dV}{dI} = - \frac{d\Delta E}{dI} - r_b - I \frac{dr_b}{dI}, \quad (2)$$

где V — напряжение работающего гальванического элемента, E — электродвижущая сила, ΔE — поляризационная электродвижущая сила, возникающая вследствие действия тока, — r_b — внутреннее сопротивление гальванического элемента.

Г. Б. Кларк и Г. В. Акимов [5] показали, что сухие пленки продуктов коррозии на металлах обладают свойствами полупроводников, для которых характерна зависимость омического сопротивления от величины приложенного напряжения (или от силы проходящего тока). Однако, при достаточно малом напряжении (силе тока), не превышающем т. н. участок Ома, сопротивление пленки является постоянным [6]. Это значит, что при достаточно малых силах тока в пленке продуктов коррозии никаких существенных изменений не происходит. Автор настоящей работы допускает, что пограничные слои металл—раствор также могут обладать свойствами полупроводников. Если это так, то, подходя чисто формально и не углубляясь в рассуждения о механизме процессов¹, следует ожидать, что при достаточно малых токах на кривых сопротивление пограничного слоя — сила проходящего тока должны образоваться участки Ома, в пределах которых никаких существенных изменений в пограничных слоях не происходит², т. е., — электроды не поляризуются, и сопротивление пограничного слоя остается постоянным.

¹ Механизм процессов будет разбираться в одном из следующих сообщений.

² Правильнее сказать — скорость восстановления состояния электрода вследствие коррозии быстрее скорости нарушения этого состояния вследствие прохождения тока.

Из сказанного вытекает, что, если от гальванического элемента берется кратковременный очень слабый ток, сила которого не выходит за пределы участка Ома, то при таких условиях $\Delta E=0$ и

$$\frac{d\Delta E}{dI} = 0, \quad (3)$$

при $I \rightarrow 0$

а также

$$I \frac{dr_B}{dI} = 0 \quad (4)$$

при $I \rightarrow 0$

Из (2), (3) и (4) вытекает, что

$$\frac{dV}{dI} = -r_B. \quad (5)$$

при $I \rightarrow 0$

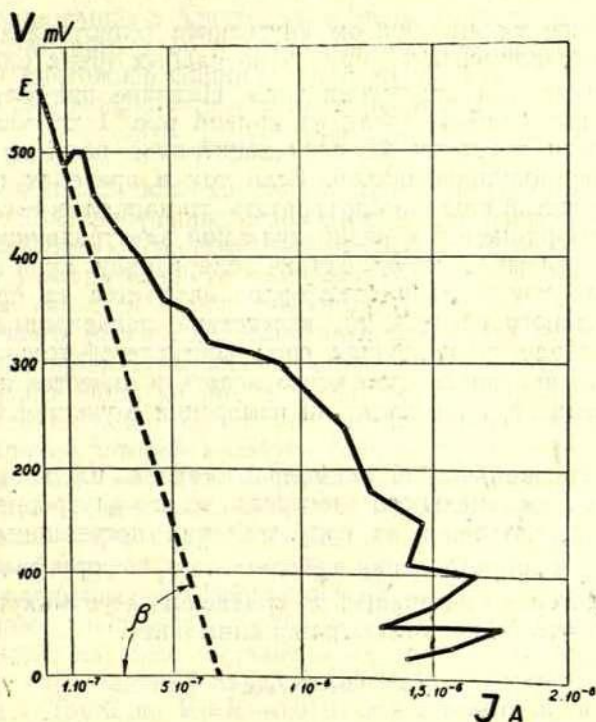


Рис. 1. Кривая напряжения V работающего гальванического элемента, составленного из алюминиевого электрода в 0,001 N растворе KCl (через 10 дней) и каломельного электрода.

В настоящей работе измеряется электродвижущая сила E гальванического элемента и напряжение V этого же элемента, когда от него берется слабый, кратковременный ток I , сила которого также измеряется. Производная $\frac{dV}{dI}$ определяется экспериментально по тангенсу угла наклона касательной в начальной точке кривой $V - I$. Проведение касательной (расчет) облегчается тем обстоятельством, что при достаточно слабых токах начальный участок кривой является прямолинейным. Это видно из рис. 1, на котором показана полная кривая (не только при слабых, но и при сильных токах) напряжения V работающего гальванического элемента, составленного из алюминиевого электрода в 0,001N растворе KCl (через 10 дней) и каломельного электрода. Из (5) и рис. 1 вытекает, что

$$r_{в} = - \frac{dV}{dI} = \operatorname{tg}\beta. \quad (6)$$

Вычисленное таким образом внутреннее сопротивление гальванического элемента $r_{в}$ при очень слабых токах равно этой же величине при отсутствии тока. Наличие прямолинейного участка при слабых токах на кривой рис. 1 хорошо объясняется, если пограничные слои электродов рассматриваются в качестве полупроводников. Если ток в пределах прямолинейного участка внезапно прекратить, то напряжение V моментально возвращается к первоначальной электродвижущей силе E ; это указывает на отсутствие поляризации. Если внезапно прекратить ток, величина которого находится за пределами прямолинейного участка, то, вследствие поляризации, первоначальная электродвижущая сила достигается только постепенно. Это явление можно использовать в качестве критерия, показывающего, происходят ли измерения в участке Ома или нет.

Если гальванический элемент составлен из испытуемого электрода и каломельного электрода, то его внутреннее сопротивление $r_{в}$ складывается из сопротивлений пограничных слоев r_{Me} и $r_{кал.}$ и сопротивления электролита $r_{э}$ (сопротивления металлов настолько ничтожны, по сравнению с упомянутыми величинами, что не принимаются во внимание):

$$r_{в} = r_{Me} + r_{кал.} + r_{э} \quad (7)$$

Если, не изменяя других условий, испытуемый электрод Me заменяется другим электродом такого же размера, но омическое сопротивление пограничного слоя которого настолько

ничтожно по сравнению с r_{Me} , что им можно пренебречь, то внутреннее сопротивление элемента понижается с r_b до r'_b и равно

$$r'_b = r_{кал.} + r_s \quad (8)$$

При вычитании (8) из (7) получается омическое сопротивление пограничного слоя испытуемого электрода:

$$r_{Me} = r_b - r'_b \quad (9)$$

Очень подходящим электродом с ничтожно малым омическим сопротивлением пограничного слоя является амальгамированный алюминиевый электрод. Как известно, продукты коррозии не держатся на поверхности амальгамы алюминия, а последняя, в свою очередь, в водных растворах интенсивно реагирует с водой с выделением водорода. Результатом непрерывного спалзывания продуктов коррозии с поверхности амальгамированного электрода и непрерывного перемешивания пограничного слоя пузырьками выделяющегося водорода является ничтожное сопротивление этого слоя.

На 1 см^2 поверхности электрода приходится

$$\rho = r_{Me} \cdot L (\Omega \cdot \text{см}^2), \quad (10)$$

где L — видимая поверхность электрода, погруженная в электролит. Если измерения, необходимые для расчета ρ , проводятся слабыми, кратковременными токами, не выходящими за пределы участка Ома, то омическое сопротивление пограничного слоя является величиной, характерной для свободно корродирующего (без воздействия внешнего тока) металла.

Анализ кривых гальванического элемента, подобных кривой, изображенной на рис. 1, представляет определенный интерес. Однако такой анализ не ставится целью настоящей работы, задачей которой является только определение сопротивления в точке $I=0$, т. е., определение $\text{tg}\beta$. Поэтому в снятии полных кривых нет необходимости, а достаточно снять только электродвижущую силу E и одну из точек, находящихся на прямолинейном участке.

Для различных электродов в различных электролитах прямолинейные участки кончаются при различных силах тока. В большинстве случаев достаточно измерить силу тока I , необходимую для спадения напряжения гальванического элемента на $0,010 \text{ V}$ (от E до $V=E-0,010$) и вычислить r_b по следующей формуле:

$$r_b = \text{tg}\beta = \frac{E - V}{I} (\Omega). \quad (11)$$

К испытываемому гальваническому элементу X параллельно подключается измерительная аппаратура V (соответственно приспособленный катодный осциллоскоп) и магазин точно определенных радиосопротивлений R , согласно схеме, изображенной на рис. 2. При измерениях цепь замыкается на время, порядка одной секунды, необходимое для отсчета E или V по осциллоскопу. Сила тока I вычисляется по закону Ома для участка цепи:

$$I = \frac{V}{R} \text{ (A)}. \quad (12)$$

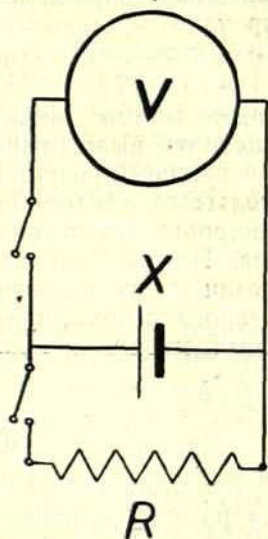


Рис. 2. Схема подключения испытываемого гальванического элемента X к измерительной аппаратуре. V — осциллоскоп; R — набор сопротивлений.

Погрешность определения I не превышает порядка $\pm 1\%$, однако, эта ошибка практически не имеет значения, потому что I подставляется в формулу (11), в которой разность $E - V = 10 \text{ mV}$ определяется с точностью $\pm 1-2 \text{ mV}$, т. е., $\pm 10-20\%$, поэтому также γ определяется с максимальной ошибкой такого же порядка ($\pm 10-20\%$). Точность, конечно, не велика, однако она может быть значительно повышена при наличии более совершенной аппаратуры, дающей возможность точно измерять изменение напряжения в несколько mV при ничтожных токах порядка $1 \cdot 10^{-10} \text{ A}$.

Когда в гальваническом элементе вместо испытываемого электрода находится амальгамированный алюминиевый электрод, то падение напряжения на $\approx 100 \text{ mV}$ всегда находится в пределах прямолинейного участка, поэтому, для повышения точности, вычисляется сила тока I' по формуле (12), необходимая для спада напряжения $E' - V'$ не на 10, а на $\approx 100 \text{ mV}$. В таком случае погрешность определения разности $E' - V'$ составляет $\pm 5 \text{ mV}$ или $\pm 5\%$, и примерно такую же максимальную ошибку имеет внутреннее сопротивление элемента γ'_b .

$$\gamma'_b = \text{tg} \beta' = \frac{E' - V'}{I'}. \quad (13)$$

Так как, согласно формуле (9) $\gamma_{\text{Me}} = \gamma_b - \gamma'_b$, то в случаях, когда разность $\gamma_b - \gamma'_b$ меньше погрешности определения γ_b , метод становится неприменимым. Это имеет место при малом

сопротивлении пограничного слоя и при большом сопротивлении электролита.

На рис. 3 показана в настоящей работе примененная измерительная ячейка, состоящая из сосуда А с испытуемым электродом, соединенным с каломельным электродом В при помо-

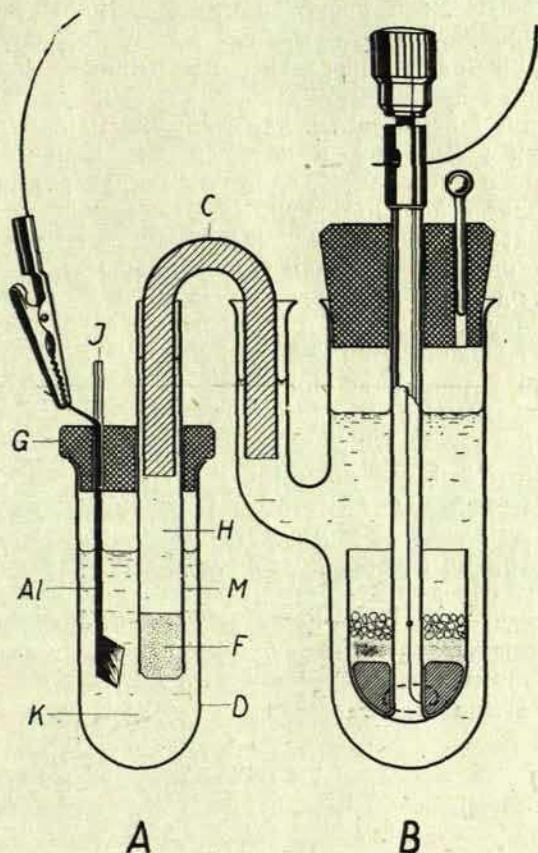


Рис. 3. Измерительная ячейка.

ши соляного мостика С, наполненного обычным студнем агара с KCl.

Последовательность операций следующая. В резиновой пробке закрепленная стеклянная трубка М, один конец которой закрыт впаянным цилиндром F из пористой керамической массы, тщательно промывается, споласкивается дважды дистиллированной водой и через пористую массу просасывается несколько мл этой воды. Для этого верхний конец труб-

ки присоединяется к водоструйному насосу, а конец с пористой массой погружается в дважды дистиллированную воду. Просасывание длится 1—2 часа. После такого промывания пористой массы, содержимое трубки выливается и через массу просасывается несколько мл раствора, с которым полагается проводить опыт. Этим пористая масса дополнительно промывается и заполняется нужным раствором нужной концентрации. Затем разбавленный раствор из трубки выливается и через отверстие в пробке понижается и закрепляется деревянной шпилькой I испытуемый электрод (Al). Затем, насаживанием пробки на сосуд D в который предварительно налито 20 мл нужного раствора K, электрод погружается в электролит и отмечается начало опыта. Затем в трубку M наливается столько электролита, чтобы уровень растворов внутри и снаружи были одинаковы. Если электролит в трубку не наливается, то под гидростатическим давлением раствор со временем проникает через пористую массу в трубку M, и уровень жидкости в сосуде D понижается, а это вызывает сильную коррозию около ватерлинии. Приготовленный таким образом сосуд с испытуемым электродом ставится в большой термостат на нужное количество дней.

Примерно 0,5—1 час до истечения срока коррозии сосуд с испытуемым электродом осторожно переносится из большого термостата в маленький термостат, при измерительной аппаратуре. Несмотря на осторожность, такой перенос всегда связан с некоторым сотрясением, которое может отразиться на состоянии электрода. Поэтому измерения начинаются после 0,5—1 часа выдерживания сосуда с испытуемым электродом в маленьком термостате. В течение этого времени восстанавливается более или менее нарушенное стационарное состояние электрода.

Пипеткой высасывается раствор из трубки M, на его место наливается насыщенный раствор KCl (H), при помощи соляного мостика C сосуд A с испытуемым электродом соединяется с каломельным электродом B и измеряется электродвижущая сила E. Затем, параллельно к испытуемому элементу приключается магазин сопротивлений и подыскивается сопротивление R, которое вызывает падение напряжения на 10 mV. Затем быстро готовится амальгамированный алюминиевый электрод такого же размера как испытуемый электрод. Последний удаляется, а амальгамированный электрод помещается на его место по возможности в таком же положении и на такую же глубину погружения. Затем измеряется электродвижущая сила E' и подыскивается сопротивление R', которое вызывает падение напряжения на ~ 10 mV. Этим опыт и кончается.

Амальгамированный электрод готовится погружением алюминиевого электрода в насыщенный раствор HgCl_2 и выдерживанием в течение нескольких минут до покрытия поверхности подвижным слоем амальгамы. Затем электрод споласкивается последовательно в трех стаканах с дважды дистиллированной водой и немедленно употребляется.

После опыта трубка М со всей пробкой G основательно прополаскивается, сначала крановой, а затем дважды дистиллированной водой, через пористую массу просасывается несколько мл последней и все опять прополаскивается дважды дистиллированной водой. Затем трубка М заполняется этой водой и оставляется погруженной в нее на несколько дней, чтобы возможные следы испытуемого раствора или KCl в пористой массе диффузионным путем рассеялись. Затем трубка снова споласкивается дважды дистиллированной водой, через нее просасывается несколько мл этой воды и начинается новый опыт.

В качестве примера в таблицу № 1 сведены данные, которые наблюдались для алюминия после трехдневного его пребывания в 1 N растворе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, а в таблицу 2 — вычисленные величины.

Таблица 1.

Данные, которые наблюдались для алюминия после трехдневного его пребывания в 1 N растворе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

E вольты	Для расчета r_B		E' вольты	Для расчета r'_B		L см ²
	R Ω	V вольты		R' Ω	V' вольты	
0,784	$3,27 \cdot 10^5$	0,774	1,535	$2,84 \cdot 10^4$	1,430	3,1

Таблица 2.

Вычисленные величины для алюминия после трехдневного его пребывания в 1 N растворе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

$I = \frac{V}{R}$ амперы	$r_B = \frac{E - V}{I}$	$I' = \frac{V'}{R'}$ амперы	$r'_B = \frac{E' - V'}{I'}$	$r_{Al} = r_B - r'_B$	$\rho = r_{Al} \cdot L$ Ω · см ²
$2,28 \cdot 10^{-5}$	$4,38 \cdot 10^3$	$5,04 \cdot 10^{-5}$	$2,08 \cdot 10^3$	$2,30 \cdot 10^3$	$7,1 \cdot 10^3$

Как показывают многочисленные опытные данные, которые в настоящей статье не приводятся, но будут приведены в последующих сообщениях, определенное таким образом омиче-

ское сопротивление пограничного слоя $\rho \Omega \cdot \text{см}^2$ является величиной, весьма характерной для защитной пленки металла, погруженного в электролит. Оказывается, что скорость коррозии металла обратно пропорциональна этой величине.

Наиболее вескими возражениями против изложенных взглядов могут быть следующие:

1) Можно ли рассматривать защитную пленку в электролит погруженного металла в качестве полупроводника?

2) Правильно ли приравнивать нулю при $J \rightarrow 0$ члены $\frac{d\Delta E}{dl}$ и $I \frac{dr}{dl}$? Из математического вывода это не вытекает.

3) Получаемые значения ρ являются чрезвычайно высокими для таких тонких пленок, какими являются защитные пленки на металлах. Поэтому правильно ли называть определяемую изложенным методом характерную величину ρ омическим сопротивлением пограничного слоя? Не играют ли здесь роль поляризационные явления, несомненно происходящие в порах пленки?

Для ответов на эти возражения необходимо привлечь рассуждения о механизме процессов. В настоящей статье, как уже сказано, механизм процессов не затрагивается, поэтому ответы на упомянутые возражения будут даваться в последующих сообщениях.

ВЫВОДЫ.

Разработан метод определения величины, характерной для пограничного слоя металла, свободно (без воздействия внешнего тока) корродирующего в растворах электролитов. Величина эта названа омическим сопротивлением пограничного слоя.

ЛИТЕРАТУРА.

1. W. J. Müller u. K. Konopicky, *Monatsh.*, 48 711. (1927).
2. W. J. Müller, *Monatsch.* 52 53. (1929).
3. W. J. Müller u. W. Machu, *Monatsch.*, 60 359. (1932).
4. W. J. Müller, *Monatsh.*, 73 82. (1940).
5. Г. В. Кларк и Г. В. Акимов, Исследования по коррозии металлов 3 Изд. АН СССР, (1952).
6. Ф. Ф. Волькенштейн, Электропроводность полупроводников ОГИЗ—ГОСТЕХИЗДАТ. Москва—Ленинград 298, (1947).

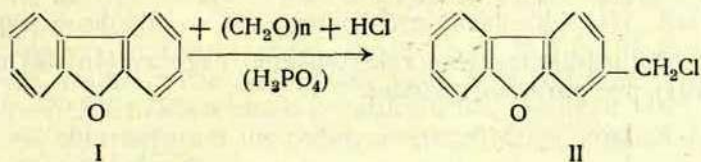
E. Gudriniece, G. Vanags

DIBENZOFURANA CHLORMETILĒŠANA

Literatūrā [1] norādīts, ka, iedarbojoties uz dibenzofuranu (I) (difenilēnoksidu) ar trioksimetilēnu un sausu chlorūdepradi petroletera šķīdumā un bezūdens cinka chlorīda klātienē, rodas dibenzofuril-2-metilchlorīds (II).

Iepriekšējos darbos par aromatisko savienojumu chlormetilēšanu noskaidrots, ka naftalīns [2], 2-metil-naftalīns [3], tetraīns [4], 1-chlornaftalīns [5] un antracēns [6] ļoti viegli chlormetilējas ar paraformaldehīdu un koncentrētu sālsskābi ledus etiķskābes šķīdumā, lietojot par katalizatoru ortofosforskābi.

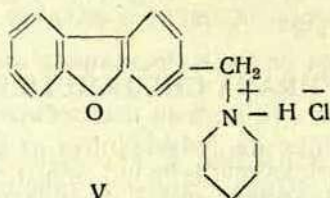
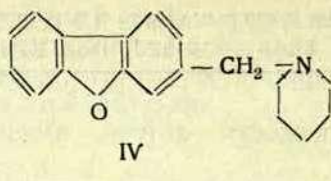
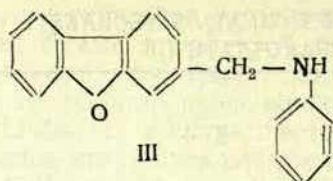
Izrādās, ka šo metodi ar labiem panākumiem var lietot arī dibenzofurana chlormetilēšanai. Iedarbojoties uz dibenzofuranu ar paraformaldehīdu un koncentrētu sālsskābi ledus etiķskābes šķīdumā un lietojot par katalizatoru kristalisku ortofosforskābi (tā dod labākus iznākumus nekā 85% fosforskābe) 70—80°C temperatūrā, rodas dibenzofuril-2-metilchlorīds (II) (91,40% teoretiskā):



Literatūrā doti norādījumi, ka daži dibenzofurana atvasinājumi ir bakteriostatiskas [7], kā arī fizioloģiski aktīvas [1] vielas. Izrādījās, arī pagatavotais dibenzofuril-2-metilchlorīds ir fizioloģiski iedarbīga viela.

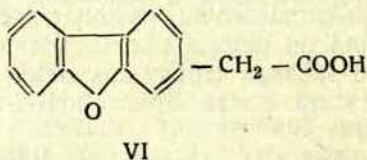
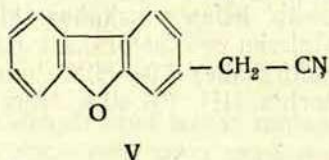
Tas stipri kairina ādu, uz ādas rodas izsitumi, un tā stipri niez. Iedarbība ilgst 2—3 dienas. Strādājot ar šo vielu jābūt labai ventilācijai (drīkst strādāt tikai velkmes skapī).

Dibenzofuril-2-metilchlorīds, reaģējot ar anilīnu, veido N-(dibenzofuril-2-metil)-anilīnu (III), ar piperidīnu — N-(dibenzofuril-2-metil)-piperidīnu (IV), kas ir šķīdums un veido sāļus, piem.: sālsskābes sāļi (V).

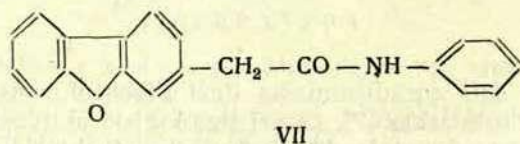


Sie savienojumi literatūrā nav pazīstami.

Tā kā dibenzofuril-2-etiķskābei piemīt augu augšanas stimulētāju īpašības, mēģinājām uzlabot tās iegūšanas metodi. Tās sintēzei lietojām tehnisko dibenzofuril-2-metilchlorīdu, kuru pārvērtām par dibenzofuril-2-metilcianīdu (V) un, to pārziēpojot, ieguvām dibenzofuril-2-etiķskābi (VI). Tā ir bezkrāsas kristaliska viela, labi šķīst organiskajos šķīdinātājos.



Dibenzofuril-2-etiķskābes raksturošanai pagatavojām tās anilīdu (VII) pēc parastās metodes.



Dibenzofuril-2-etiķskābes amīdu tīrā veidā iegūt grūti, jo tas slikti kristalizējas.

Iedarbojoties uz dibenzofuril-2-metilchlorīdu ar chinolīnu, mēģinājām pagatavot N-(dibenzofuril-2-metil)-chinolīnija chlorīdu. Reakciju izdarījām ētera šķīdumā un parastajā temperatūrā. Pēc 4—5 minūtēm šķīdums krāsojas iesarkanā krāsā, bet pēc apm. 15 minūtēm tas ir sarkanvioletš. Krāsojums parādas momentāli, ja šķīdumu silda.

Interesanti atzīmēt, ka šādu pašu krāsojumu ar chinolinu deva arī (2-metilnaftil-1)-metilchlorīds un tetralil-6-metilchlorīds, bet tikai pēc apmēram 12 stundām. Atrāk rodas krāsojums, pieliekot bezūdens alumīnija chlorīdu vai bezūdens cinka chlorīdu. Fenantril-9-metilchlorīds un antracēnilen-9,10-dimetildichlorīds šādu krāsojumu ar chinolinu nedod.

Kas tie par produktiem, kas rodas, iedarbojoties minētajiem chlormetilsavienojumiem ar chinolinu, nav noskaidrots. Līdzīgu parādību atzīmē arī Kuzņecovs V. I. un Pimenova Z. M. [8] chinolina un 1,2-dichloretana savstarpējas iedarbības rezultātā. Šīs reakcijas jutību arī nav noskaidrota, bet jau chinolina zīmes pēc ilgāka laika šķīdumā rada krāsojumu.

EKSPERIMENTALĀ DAĻA

Dibenzofuril-2-metilchlorīds (II)

Apalkolbā ar platu kaklu silda 33,6 g dibenzofurana, 11 g paraformaldehīda, 52 ml ledus etiķskābes, 13,2 g kristaliskas ortofosforskābes, 36,2 ml koncentrētas sālsskābes ūdens vannā 70—80°C temperatūrā 5 stundas, pastāvīgi maisot. Reakcijas produktu atšķaida ar 200 ml ūdens (pēc atdzesēšanas līdz istabas temperatūrai). Ūdens šķīdumu dekantē un atlikušo eļļai līdzīgu produktu šķīdina 150 ml etera. Etera šķīdumu šķīrpiltuvē mazgā 2 reizes ar 200 ml ūdens, 150 ml 10% nātrija karbonāta šķīduma un beidzot ar 150 ml ūdens. Tad etera šķīdumu žāvē virs bezūdens nātrija sulfāta. Eteri nodestilējot, iegūst zaļganu eļļai līdzīgu produktu — dibenzofuril-2-metilchlorīdu (II), kas stāvot sacietē par kristalisku masu. Iznākums ir 39,5 g (91,40% teoretiskā). Pārkristalizē no benzīna (v. p. līdz 70°C). K. p. 80° (lit. 78,5—79,5°C). Dibenzofuril-2-metilchlorīds, destilējot 110°C/10mm, izdala chlorūdeņradi un rodas sveķiem līdzīgs produkts ar zaļu fluorescenci.

Iegūtais dibenzofuril-2-metilchlorīds īpašībās atbilst literatūrā dotajam.

N-(Dibenzofuril-2-metil)-anilīns (III)

Kolbiņā silda 4,7 g dibenzofuril-2-metilchlorīda un 3,7 anilīna uz ūdens vannas 1 stundu. Reakcijas produktu atstāj pa nakti istabas temperatūrā. Tad reakcijas masai pa pilienam pielej atšķaidītu sālsskābi, lai nodalītu anilīna pārākumu. Nogulsnes, kas ir N-(dibenzofuril-2-metil)-anilīns (III), nofiltrē un uz filtra izmazgā ar ūdeni, kamēr filtrātā nav konstatējams hlora ions un

beidzot ar alkoholu. Iegūst 4,4 g (81,48% teoretiskā) N-(dibenzofuril-2-metil)-anilīna (III). Pārkristalizē no atšķaidīta alkohola un iegūst bezkrāsas adatveida kristalu vielu, kas gaisa un gaismas ietekmē krāsojas zaļa. K. p. 183°C. Tā šķīst ledus etiķskābē kā arī minerālskābēs (kaut gan samērā grūti), veidojot sāļus. No šķīdumiem ar sārmu N-(dibenzofuril-2-metil)-anilīns izgulsnējas.

4,443 mg vielas: 0,204 ml N₂ (17°; 749 mm)

Atrasts % : N 5,33

C₁₉H₁₅ON. Aprēķināts % : N 5,13

N-(Dibenzofuril-2-metil)-piperidīns (IV)

4,7 g dibenzofuril-2-metilchlorīda kolbiņā izšķīdina 20 ml etera un lēnām piepilina 7 ml piperidīna. Kolbiņas saturu labi sakrata un atstāj pa nakti. Masu atšķaida ar ūdeni un etera slāni nodala šķirpiltuvē. Etera šķīdumu mazgā ar ūdeni, kamēr nav jūtama piperidīna smaka, un etera šķīdumu žāvē virs bezūdens nātrija sulfāta. Eteri nodestilējot, iegūst N-(dibenzofuril-2-metil)-piperidīnu (IV) iedzeltenas eļļas veidā. Tas šķīst etiķskābē un atšķaidītās minerālskābēs. Piesātinot (N-dibenzofuril-2-metil)-piperidīna šķīdumu absolūtā eterī ar sausu chlorūdeņradi, rodas bieža masa. Filtrējot tā izplūst, jo ir higroskopiska.

4,114 vielas : 0,165 ml N₂ (17°,755 mm)

Atrasts % : N 4,69

C₁₈H₁₉ON. Aprēķināts % : N 5,26

Dibenzofuril-2-etiķskābe (VI)

Apakolbā ar platu kaklu silda 33,6 g dibenzofurana, 11 g paraformaldehīda, 52 ml ledus etiķskābes, 13,2 g kristaliskas ortofosforskābes un 36,2 ml koncentrētas sālskābes ūdens vannā 70—80°C temperatūrā 5 stundas, pastāvīgi maisot. Masu atdzesē līdz istabas temperatūrai un atšķaida ar 200 ml ūdens, labi sakratot. Ūdens šķīdumu dekantē. Atlikušo eļļai līdzīgo produktu — tehnisko dibenzofuril-2-metilchlorīdu šķirpiltuvē 2 reizes mazgā ar à 200 ml ūdens, 1 reizi ar 150 ml 10% nātrija karbonāta šķīduma un beidzot ar 150 ml ūdens. Dibenzofuril-2-metilchlorīdu izšķīdina 250 ml etilalkohola un pielej 9 g nātrija cianīda, izšķīdinātus nelielā ūdens daudzumā. Šķīdumu vāra uz ūdens vannas kolbā ar atteces dzesinātāju 3—4 stundas; rodas dibenzofuril-2-acetonitrils (V). Šķīdumam pievieno 15 g nātrija hidroksīda, izšķīdinātus nelielā ūdens daudzumā un vāra uz ūdens

vannas, kamēr vairs nav konstatējama amonjaka izdalīšanās (lakmusa papīrīts!); reakcija ilgst 8—9 stundas. Pēc tam apmēram $\frac{2}{3}$ etilalkohola nodestilē un atlikumu šķīdina ūdenī. Dibenzofuril-2-etiķskābes nātrija sāls, kas radies pārziemošanas reakcijā, ūdenī izšķīst. To nofiltrē no sveķiem līdzīgajiem, ūdenī nešķīstošajiem produktiem, kas rodas reakcijas procesā. Nešķīstošo produktu vairākas reizes mazgā ar ūdeni, lai izšķīdinātu visu dibenzofuril-2-etiķskābes nātrija sāli, un mazgājamos ūdeņus pievieno galvenajam šķīdumam. Šķīdumu paskābinot ar atšķaidītu sālsskābi, izgulsnējas dibenzofuril-2-etiķskābe (VI) iedzeltenu pārslu veidā. (Paskābināšanu izdara novelkamā skapī, kur laba ventilācija, lai izsargātos no saindēšanās ar cianūdeņradi, kas rodas no neizreaģējošā nātrija cianīda). Iznākums 17,4 g (53,5% teoretiskā).

To pārkristalizē no atšķaidīta etilalkohola. Dibenzofuril-2-etiķskābe kristalizējas bezkrāsas adatveida kristalos. K. p. 163° (lit. 162—163°C).

Uz 0,2540 g vielas iziet 11,20 ml 0,1 n NaOH

$$\text{Neitraliz. ekvival.} = \frac{0,2540 \cdot 1000}{11,20 \cdot 0,1} = 226,8$$

Dibenzofuril-2-etiķskābes molekulsvars:

atrasts: $M=226$

$C_{14}H_{10}O_3$ aprēķināts: $M=226,8$

0,1561 g vielas: 0,4246 g CO_2 , 0,0662 g H_2O

Atrasts % : C 74,33; H 4,74

$C_{14}H_{10}O_3$. Aprēķināts % : C 74,32, H 4,46

Dibenzofuril-2-etiķskābes raksturošanai pagatavojām tās anilīdu, pēc tās pašas metodes kā (2-metil-naftil-1)-acetanilīdu³.

Pārkristalizējot dibenzofuril-2-acetanilīdu (VII) no atšķaidīta etanola, iegūst bezkrāsas adatveida kristalus. K. p. 166°C.

To vārot ar nātrija hidroksīdu, rodas anilīns un dibenzofuril-2-etiķskābe. Anilīnu pierāda ar chlorkaļķu reakciju. Dibenzofuril-2-etiķskābes (kas rodas hidrolīzes procesā) k. p. 163°C, kas saskaņā ar literatūrā doto (162—163°C).

4,300 mg vielas: 0,189 ml N_2 (17°, 770 mm)

Atrasts % : N 5,23

$C_{20}H_{16}ON$. Aprēķināts % : N 4,84.

SĻĒDZIENI

1. Parādīts, ka dibenzofurāns viegli chlormetilējas ar paraformaldehīdu un koncentrētu sālsskābi ledus etiķskābes šķīdumā ortofosforskābes klātienē.

2. No dibenzofuril-2-metilchlorida pagatavots (dibenzofuril-2-metil)-anilins un (dibenzofuril-2-metil)-piperidins.

3. Uzlabota dibenzofuril-2-etikskābes sintezes metode un pagatavots tās anilids.

4. Atrasts, ka dibenzofuril-2-metilchlorids dod sarkanvioletu krāsajumu ar chinolinu.

L I T E R A T U R A

1. *W. H. Kirkpatrick*, Jowa State Coll. J. Sci. 11, 75 (1936). Chem. Abstr. 31, 1800 (1937).
2. *E. Gudriniece*, Disertacija, Rīgā, 1951. g.
3. *Г. Ванаг, Э. Гудринiece*, Изв. АН Латв. ССР, 1954, № 11 (88), 103.
4. *Г. Ванаг, Э. Гудринiece*, Изв. АН Латв. ССР, 1955, № 5 (94), 119.
5. *Э. Гудринiece, Л. Розите, Э. Лепика*, Изв. АН Латв. ССР, 1954, № 11 (88), 112.
6. *Э. Гудринiece, Г. Ванаг*, ЖОХ, 26, 3123 (1956).
7. *N. M. Phatak, C. D. Leake*, J. Pharmacol. exp. Therapeut. 58, 155 (1936); С II, 1018, (1937).
8. *В. И. Кузнецов, З. М. Пименова*, ЖАХ, 7, 89 (1952).

Э. Гудринiece, Г. Ванаг

ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЕ ДИБЕНЗОФУРАНА

В предыдущих работах было выяснено, что хлорметилирование нафталина, 2-метилнафталина, тетралина, 1-хлорнафталина и антрацена идет легко с параформальдегидом и концентрированной соляной кислотой, если применять в качестве катализатора ортофосфорную кислоту.

Тот же метод с успехом применен и в настоящей работе для хлорметилирования дибензофурана. С выходом в 91,4% получен дибензофурил-2-метилхлорид. Вещество это очень раздражает кожу, так что работать с ним можно только при весьма хорошей вентиляции. Получены и характеризованы продукты взаимодействия дибензофурил-2-метилхлорида с анилином и пиперидином.

Разработан улучшенный метод получения дибензофурил-2-уксусной кислоты омылением ее нитрила, полученного взаимодействием дибензофурил-2-метилхлорида с цианистым натрием. Кислота охарактеризована получением анилида.

Дибензофурил-2-метилхлорид дает с хинолином в эфирном растворе красное окрашивание. Последнее получается уже со следами хинолина. Значительно труднее такое окрашивание с хинолином дает и /2-метилнафтил-1/-метилхлорид и тетралил-6-метилхлорид, между тем как фенантрин-9-метилхлорид и антраценил-9.10-диметилхлорид такого окрашивания с хинолином не дает. Химическая сторона этого явления не выяснена.

И. Маркевич

К ВОПРОСУ ОБ УСТОЙЧИВОСТИ СВЯЗАННЫХ ФОРМ КАЛЬЦИЯ В БЕЛКОВЫХ СРЕДАХ

Задачей настоящего исследования было выяснение условий повышения лабильности кальциево-белковых соединений, существующих в естественных условиях, в сыворотке.

Можно считать, что с белками связано около трети кальция сыворотки крови и около 40% кальция мышечной сыворотки. Кроме связанной с белками формы, кальций находится в ионно-дисперсном виде и в виде небелковых, неультрафильтрующихся соединений коллоидного характера. Количественные соотношения между этими формами в норме устойчивы в определенных пределах, но могут изменяться под влиянием химических и физикохимических воздействий, наблюдаемых уже в условиях организма.

Наиболее ясной представляется природа связей кальциево-белковых комплексов у белков с выраженными кислотными или основными функциями. Вообще же можно говорить о трех основных типах соединений белкового и небелкового компонентов комплекса: адсорбционном, посредством побочных валентностей и при помощи главных валентностей.

Наиболее подвижны соединения первого типа. Наиболее прочны — последние.

Во многих случаях резкое разграничение типов связи затруднительно и возможен переход одних из них в другие. (1)

Изменение в соотношениях форм кальциевых соединений можно наблюдать в естественных условиях. В данной работе имелось целью проследить влияние постоянных компонентов сыворотки — оксикислот трикарбонового цикла и сопоставить их действие с оксикислотами — продуктами окисления глюкозы.

Известно лабилизирующее действие на наиболее прочную форму связанного кальция — костную ткань — члена трикарбонового цикла — лимонной кислоты. Так в 1946 году Лорх (2), изучая костную фосфатазу декальцинировал кость в цитратном буфере с $\text{pH}=4,4-5,0$. Грип, Фишер и Морзе (3)

пользовались раствором цитрата натрия с добавлением раствора лимонной кислоты ($\text{pH}=4,2-4,9$). В 1949 году Шабадаш (4) декальцинировал костную ткань зуба цитратом аммония. Позже декальцинацией занимались Майно и Руйе (5), Шмидт (6). Ранее, напр., в микроскопической технике, декальцинация проводилась с применением минеральных кислот, муравьиной, пикриновой кислот и их смесей.

Декальцинирующее действие кислот, особенно минеральных, сопровождается резким нарушением состава комплексов. Гораздо более мягким действием, не сопровождающимся разрушением химических составных частей и метаболитов, ни инактивацией ферментов, неизбежным при резком изменении кислотности среды, является метод применения нейтральных растворов солей (4). Шабадаш нашел, что при различных катионах наибольшую лабильзацию кальция дает ион аммония.

Для наблюдения были взяты продукты нейтрализации гидроксидом аммония кислот: яблочной, молочной, глюконовой и гептаглюконовой; диаммонийцитрат был взят кристаллическим. Растворы кислот нейтрализовались до $\text{pH}=7$. Их исходные концентрации отвечали 0,02 моля в литре.

Чтобы поставить сыворотку в условия, при которых могла бы проявляться как способность к отщеплению, так и способность к связыванию кальция, к сыворотке, перед приливанием изучаемого раствора добавлялся раствор хлорида кальция с исходной концентрацией 0,01 моль в литре. Постоянный объем приливаемых растворов достигался добавлением 0,9% раствора хлорида натрия (физиологический раствор).

МЕТОДИКА

Объектом исследования была боенская сыворотка, полученная от быков 4—5-летнего возраста, получавшаяся в период зимнего стойлового содержания животных, не имевших выраженных отклонений от нормы.

В сыворотках определялись: общий белок, альбумины, глобулины, остаточный азот; кальций: общий, связанный с белками, ультрафильтрующийся; по разности первых двух вычислялся небелковый, неультрафильтрующийся (кальций коллоидно-дисперсных небелковых соединений).

Кроме того определялось содержание молочной и лимонной кислот исходных сывороток.

Наблюдение велось в системе точек, отвечающих треугольнику Гиббса. В пробирки, отвечающие точкам диаграммы, вво-

дилось по 5 мл исходной сыворотки, после чего к сыворотке последовательно добавлялись, в количествах соответствующих точкам диаграммы, растворы: 1) хлорида натрия, 2) хлорида кальция, 3) раствора аммонийной соли соответствующей кислоты.

После перемешивания пробирки помещались в термостат и выдерживались при температуре 37° в течение 64—66 часов

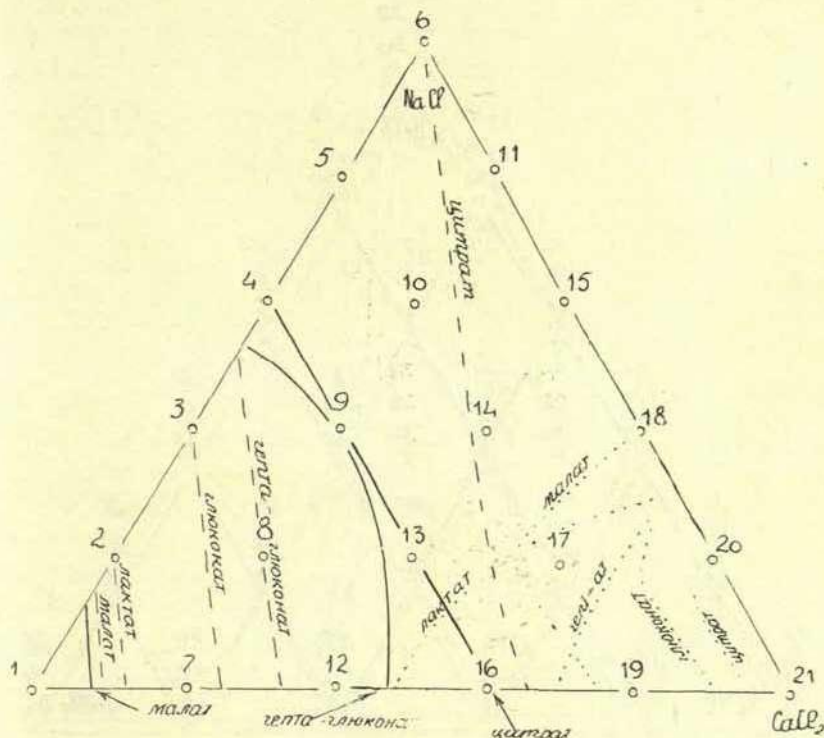


Рис. 1.

Обозначения к рис. 1—6.

- | | |
|---------|---|
| --- | Линия точек с 32% (от общего Ca) содержанием Ca, связанного с белками. |
| | " " 43% Ca, связанного с белками. |
| — | " " 40% (от общего Ca) содержанием небелкового неультрафильтрующегося Ca. |
| -.-.-.- | " " содержанием связанного с белками Ca, равным исходному. |
| | " " содержанием небелкового неультрафильтрующегося Ca, равным исходному. |

Перед помещением в термостат к смеси добавлялось очень малое количество порошка тимола (консервант).

Общий объем приливаемой смеси растворов равнялся объему сыворотки (5 мл). Число мл каждого компонента приливаемой смеси приведено в таблице 1. Соответствующая нумерация точек дана на рис. 1.

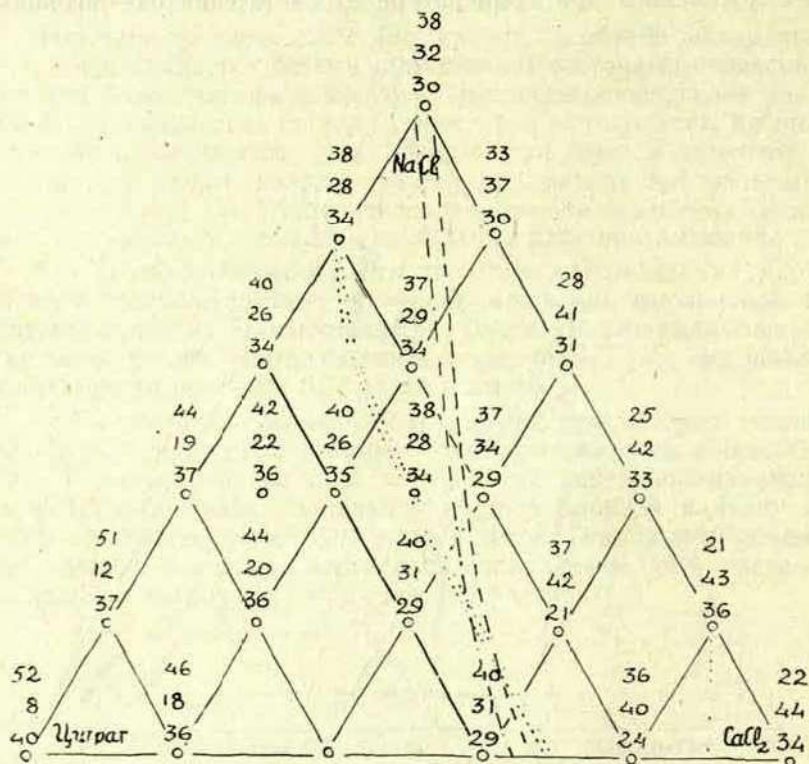


Рис. 2.

Из значений, полученных для ультрафильтрующегося кальция, вычиталось количество кальция, содержавшееся в прибавленном растворе хлорида кальция, по соответствующему расчету.

Для получения сравнимых результатов, данные о содержании кальция в различных фракциях сыворотки перечислены в % от общего кальция каждой соответствующей сыворотки. Эти данные приведены на рис. 2—6. Соответствующие данные в мг % помещены в таблицах 2—6. На рис. 2—6 проведены ли-

нии одинакового процентного содержания одноименных фракций кальция. На рис. 1 дана сводка таких изо-линий.

Общий белок сыворотки определялся осаждением трихлоруксусной кислотой и сожжением по Кьелдалю (полумикрометод). Глобулины отделялись высаливанием сульфитом натрия (насыщенный при 20° раствор с содержанием 26,9% соли). При этом методе получаются результаты, совпадающие с элек-

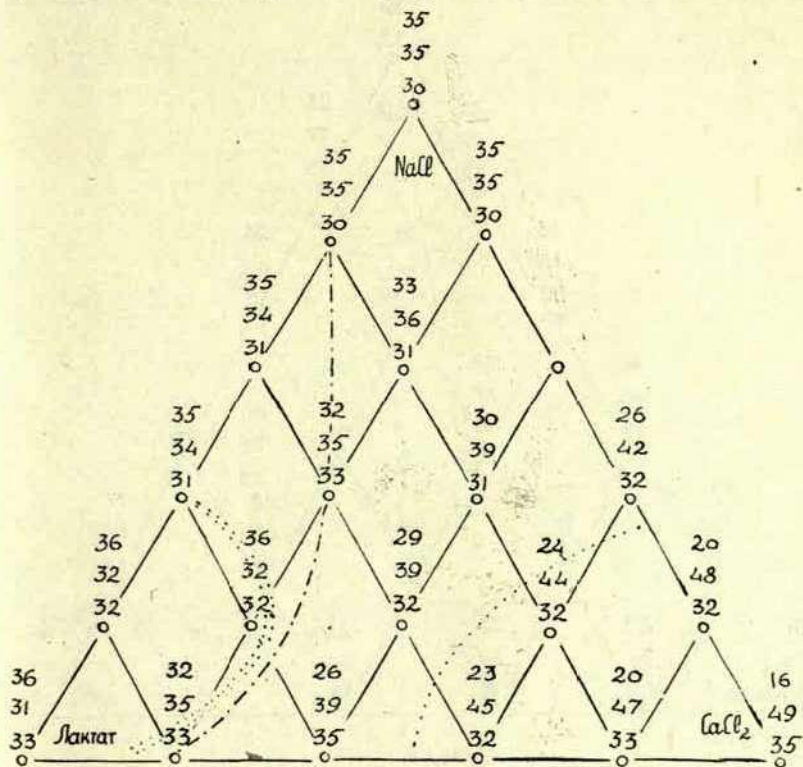


Рис. 3.

трофоретическим определением (7). После осаждения глобулинов и отфильтровывания альбуминов, последние определялись сожжением. Глобулины вычислялись по разности.

Остаточный азот определялся минерализацией фильтрата после осаждения белков трихлоруксусной кислотой.

Общий кальций сыворотки определялся манганометрически после озоления (8).

Определения кальция, связанного с белками, сопряжено с некоторыми условиями. В сыворотке к связанному кальцию

следует отнести не только кальций, непосредственно связанный с протеинами, но и более значительную часть кальция, входящую в белково-липидный комплекс, в котором часть кальция связана с фосфо-липидами. Эта часть кальция должна быть отнесена к кальцию белковых комплексов. (15).

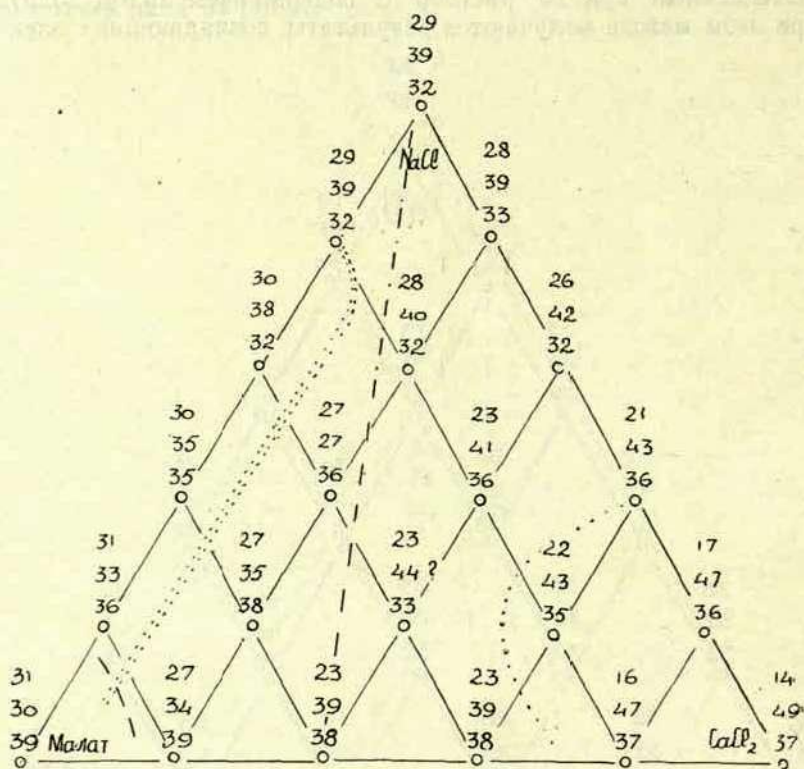


Рис. 4.

Чтобы избежать делинидации при осаждении белков, отделение белковой фракции проводилось этиловым спиртом крепостью 50° подкисленным до pH=5,5 (16).

Кальций ультрафильтрата определялся микрометодом по Джонсону и Кирк (9). Содержание кальция в ультрафильтрате проводилось по Норбе (10) в модификации Собель (11).

Небелковый неультрафильтрующийся кальций (коллоидный небелковый кальций) вычислялся по разности.

Мембраны готовились из раствора коллодия в спирто-эфир-

ной смеси с добавкой этиленгликоля. Испытание на проницаемость для белка проводилось сульфосалициловой кислотой.

Лимонная кислота определялась совместно с изолимонной по Сафран (12) колориметрически по цветной реакции с уксусным ангидридом и пиридином.

Молочная кислота определялась иодометрически по А. Е. Браунштейну (13).

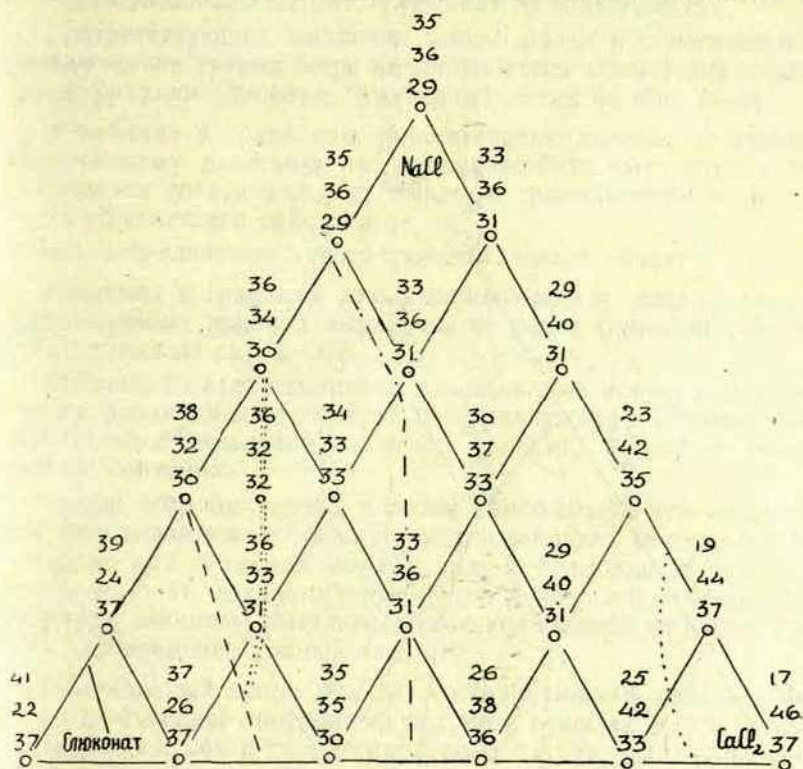


Рис. 5.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Сводная характеристика исходных сывороток дана в таблице 7.

В таблицах 2—6 приведено содержание в различных точках диаграммы, в мг%, всех трех форм кальция. Те же данные, но в % от общего кальция каждой сыворотки приведены в диаграммах на рис. № 2—№ 6. У каждой точки верхняя цифра дает недифференцируемый небелковый кальций, средняя

цифра — кальций связанный с белками, нижняя цифра — ультрафильтруемый кальций. На рис. № 1 сопоставлены кривые, соединяющие точки одинакового процентного содержания одинаковых форм кальция при различных кислотах.

Вследствие неодинакового исходного содержания и распределения кальция в исходных сыворотках более наглядное представление о происходящих изменениях может дать градиент

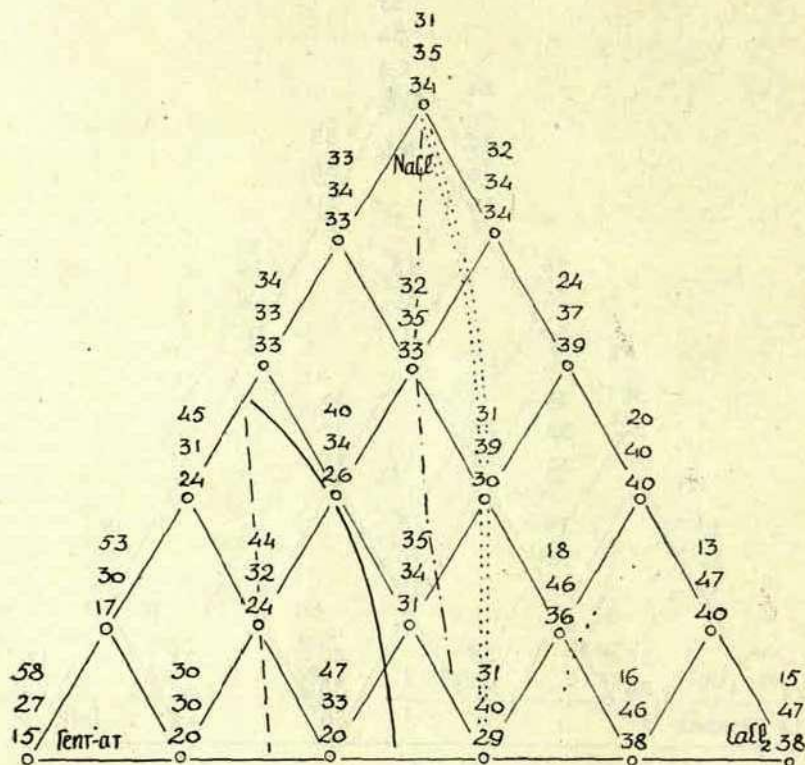


Рис. 6.

изменения каждой формы кальция между точками с наименьшим и наибольшим содержанием прибавляемого кислотного аниона (точки № 6 и № 1). Соответствующие данные приведены в таблицах 8, 9, 10.

Можно предположить, что фракция, обозначаемая как небелковый неультрафильтрующийся кальций, представляет низкодисперсные комплексы коллоидного порядка. В дальнейшем эта фракция будет сокращенно условно называться коллоид-

ной. В таблице 8 приведены значения изменений коллоидной фракции при различных исследуемых анионах по отношению к исходным значениям той же фракции.

По способности повышать относительное содержание коллоидной фракции рассматриваемые анионы располагаются в следующем порядке:

Гептаглюконат > цитрат > глюконат > малат > лактат

Соответствующее различие можно найти в относительном расположении границ зоны начинающегося повышения коллоидной фракции (двойные пунктирные линии на рис. 2—6).

В таблице 9 приведены сравнительные данные по декальцинирующему действию на кальциево-белковые комплексы. Получается следующий ряд анионов, расположенных в порядке убывающего действия:

цитрат > глюконат > гептаглюконат, малат > лактат

Различия в границах зоны начинающейся декальцинации при различных анионах выражены не резко (пунктирно-штриховые линии на рис. 2—6).

Таблица 10 дает изменения в содержании ионного кальция. Резкие различия дают цитрат и гептаглюконат. Первый дает значительное повышение ионного кальция, второй — значительное снижение.

Таким образом цитрат в точке наибольшего его содержания дает значительно большую декальцинацию, нежели гептат, повышая при этом как ионную, так и коллоидную фракции. Гептаглюконат, декальцинируя белки в меньшей степени, способствует значительному повышению коллоидной фракции, снижая одновременно ионный кальций.

Приведенный выше ряд декальцинирующего действия анионов напоминает лиотропный ряд в том отношении, что при декальцинации, как и при дегидратации цитрат показывает наиболее выраженное действие. Возможно, что отщепление кальция облегчается производимой цитратом дегидратацией. Большая часть связанного с белками кальция в сыворотках взятого типа связана с наиболее гидратированной белковой фракцией — с альбуминами (14).

Дегидратирующее действие цитрата может быть в некоторой степени причиной повышения, при применении цитрата, не ультрафильтрующейся небелковой фракции кальция, так как дегидратация облегчает агрегацию первичных частиц.

Некоторое затруднение для более определенных выводов представляет неодинаковый альбумин-глобулиновый коэффи-

циент рассматриваемых сывороток, представляющий отношение наиболее гидратированной белковой фракции — альбуминов к глобулинам. Тем не менее полученные результаты цитрат дал в условиях применения к наиболее богатой альбуминами сыворотке.

Заслуживают серьезного внимания различия в содержании ультрафильтрующегося кальция, большую часть которого составляет ионный кальций. Как ясно выраженная связывающая способность гептаглюконата, так и лабилизирующее действие цитрата могут быть использованы для направленного воздействия для изменения соотношений форм кальциевых соединений в крови. (Табл. 10).

ВЫВОДЫ.

Рассмотрено действие аммонийных солей монооксикислот трикарбонного цикла: лимонной, молочной, яблочной и кислот—продуктов окисления глюкозы: глюконовой и гептаглюконовой на соотношение основных форм кальция сыворотки: ионного, связанного с белками и несвязанного с белками неультрафильтрующегося.

Все рассмотренные кислоты дают в различной степени снижение связанного с белками кальция. По степени декальцинирующего действия кислоты могут быть расположены в следующий ряд:

цитрат > глюконат > гептаглюконат > малат > лактат

Все рассмотренные кислоты дают повышение несвязанного с белками неультрафильтрующегося кальция в порядке следующего ряда:

Гептаглюконат > цитрат > глюконат > малат > лактат

Содержание ионного кальция в наибольшей степени повышается цитратом, за которым идут глюконат, малат и лактат. Гептаглюконат снижает содержание ионно-дисперсного кальция. Это снижение сопровождается повышением небелковой неультрафильтрующейся фракции кальция.

Высказано предположение о связи декальцинирующего действия цитрата с его лиотропными свойствами.

Высказано предположение о возможности использования цитрата и глюконата для направленного воздействия на соотношение основных форм кальция крови.

Таблица 1.

Объемное содержание растворов компонентов в мл, в рассматриваемых точках треугольников Гиббса.

(Нумерация точек — согласно рис. 1).

№ точки треугольника	Число миллилитров раствора		
	исследуемой соли	хлорида натрия	хлорида кальция
1	5	0	0
2	4	1	0
3	3	2	0
4	2	3	0
5	1	4	0
6	0	5	0
7	4	0	1
8	3	1	1
9	2	2	1
10	1	3	1
11	0	4	1
12	3	0	2
13	2	1	2
14	1	2	2
15	0	3	2
16	2	0	3
17	1	1	3
18	0	2	3
19	1	0	4
20	0	1	4
21	0	0	5

Таблица 2.

Таблица изменения содержания в мг¹⁰/о ультрафильтруемого, связанного с белками и неультрафильтруемого, несвязанного с белками кальция сыворотки при применении цитрата.

№ точки треугольника	Неультрафильтр. несвяз. с белками	Связанный с белками	Ультрафильтруемый
1	5,0	8	3,8
2	4,9	1,2	3,5
3	4,2	1,8	3,6
4	3,8	2,5	3,3
5	3,6	2,7	3,3
6	3,6	3,1	2,9
7	4,4	1,7	3,5
8	4,2	1,9	3,5
9	3,8	2,5	3,3
10	3,5	2,8	3,3
11	3,1	3,6	2,9
12	4,2	2,7	2,7
13	3,8	3,0	2,8
14	3,5	3,3	2,8
15	2,7	3,8	3,1
16	3,8	3,0	2,8
17	3,6	4,0	2,0
18	2,4	4,0	3,2
19	3,5	3,8	3,3
20	2,0	4,1	3,5
21	2,1	4,2	3,3

Таблица изменения содержания в мг% ультрафильтруемого, связанного с белками и неультрафильтруемого, несвязанного с белками кальция сыворотки при применении лактата

№ точки треугольника	Неультрафильтр. несвязан. с белками	Связанный с белками	Ультрафильтруемый
1	4,3	3,7	3,9
2	4,3	3,8	3,8
3	4,1	4,1	3,7
4	4,1	4,1	3,7
5	4,1	4,2	3,6
6	4,1	4,1	3,6
7	3,8	4,2	3,9
8	4,3	3,8	3,8
9	3,8	4,2	3,9
10	3,9	4,3	3,7
11	4,1	4,2	3,6
12	3,1	4,6	4,2
13	3,5	4,6	3,8
14	3,6	4,7	3,8
15	3,6	4,5	3,8
16	2,7	5,4	3,8
17	2,9	5,2	3,8
18	3,1	5,0	3,8
19	2,4	5,6	3,9
20	2,1	5,7	3,8
21	1,9	5,8	4,2

Таблица изменения содержания в мг% ультрафильтруемого, связанного с белками и неультрафильтруемого, несвязанного с белками кальция сыворотки при применении малата

№ точки треугольника	Неультрафильтр., несвязан. с белками	Связанный с белками	Ультрафильтруемый
1	3,3	3,2	4,3
2	3,3	3,6	3,9
3	3,2	3,8	3,8
4	3,2	4,1	3,5
5	3,1	4,2	3,5
6	3,1	4,2	3,5
7	2,9	3,7	4,2
8	2,9	3,3	4,1
9	2,9	4,0	3,9
10	3,0	4,3	3,5
11	3,0	4,2	3,6
12	2,5	4,2	4,1
13	2,5	4,8	3,6
14	2,5	4,4	3,9
15	2,8	4,5	3,5
16	2,5	4,2	3,8
17	2,4	4,6	3,8
18	2,3	4,6	3,9
19	1,8	5,0	4,0
20	1,8	5,1	3,9
21	1,5	5,3	4,0

Таблица изменения содержания в мг% ультрафильтруемого, связанного с белками и неультрафильтруемого, несвязанного с белками кальция сыворотки при применении глюконата

№ точки треугольника	Неультрафильтр. несвязан. с белками	Связанный с белками	Ультрафильтруемый
1	4,7	2,5	4,2
2	4,5	2,7	4,2
3	4,3	3,7	3,4
4	4,1	3,9	3,4
5	4,0	4,1	3,3
6	4,0	4,1	3,3
7	4,2	3,0	4,2
8	4,1	3,8	3,5
9	4,0	3,7	3,5
10	3,8	4,1	3,4
11	3,8	4,1	3,5
12	4,0	4,0	3,4
13	3,8	4,1	3,5
14	3,4	4,2	3,8
15	3,3	4,6	3,5
16	3,0	4,3	3,5
17	3,3	4,6	4,1
18	2,6	4,8	4,0
19	2,9	4,8	3,7
20	2,2	5,0	4,2
21	1,9	5,2	4,2

Таблица изменения содержания в мг% ультрафильтруемого, связанного с белками и неультрафильтруемого, несвязанного с белками кальция сыворотки при применении гептаглюконата

№ точки треугольника	Неультрафильтр. несвязан. с белками	Связанный с белками	Ультрафильтруемый
1	7,0	3,3	1,8
2	6,4	3,6	2,1
3	5,5	3,8	2,9
4	4,1	4,0	4,0
5	4,0	4,1	4,0
6	3,8	4,2	4,1
7	6,1	3,6	2,4
8	5,3	3,9	2,9
9	4,8	4,1	3,2
10	3,9	4,2	4,0
11	3,5	4,2	4,5
12	5,7	4,0	2,4
13	4,2	4,1	3,8
14	3,8	4,7	3,6
15	2,9	4,5	4,7
16	3,3	4,8	3,5
17	2,2	5,6	4,4
18	2,5	4,8	4,8
19	1,9	5,6	4,6
20	1,6	5,7	4,8
21	1,8	5,7	4,6

Таблица 7.

Сводная характеристика отдельных показателей исходных сывороток

№ сыворотки	При каком варианте применена	Общий белок %	А : Г	Кальций				Лим. к-та	Молоч. к-та
				общий	свя-занный с белк.	ультра-филь-тру-емый	колло-идный		
1	цитрат . . .	7,2	1,3	9,6	3,1	2,9	3,6	3,1	9,3
2	малат . . .	7,8	0,8	10,8	4,2	3,5	3,1	2,8	11,5
3	лактат . . .	7,1	1,1	11,9	4,2	3,6	4,1	2,5	10,3
4	глюконат . .	7,5	1,2	11,4	4,1	3,3	4,0	2,9	10,2
5	гепта-глюконат .	7,3	0,9	12,1	4,2	4,1	3,8	2,3	9,1

Таблица 8.

Изменение содержания коллоидно-дисперсной формы небелкового кальция в точке с наибольшим содержанием соли по отношению к исходному значению.

(в % от общего кальция)

Соль	В исходной сыворотке (точка № 6) а	При наибольшем содержании соли (точка № 1) б	$\frac{б - а}{а} \cdot 100$
Цитрат	38	52	37
Лактат	35	36	3
Малат	29	31	7
Глюконат	35	41	17
Гептаглюконат	31	58	87

Таблица 9.

Снижение содержания связанного с белками кальция в точке с наибольшим содержанием соли по отношению к исходному значению.
(в % от общего кальция)

Соль	В исходной сыворотке (точка № 6) а	При наибольшем содержании соли (точка № 1) б	$\frac{а - б}{а} \cdot 100$
Цитрат	32	8	75
Лактат	35	31	11
Малат	39	30	23
Глюконат	36	22	39
Гептаглюконат	35	27	23

Таблица 10.

Изменение содержания ионного кальция в точках с наибольшим содержанием соли по отношению к исходному значению
(в % от общего кальция)

Соль	В исходной сыворотке (точка № 6) а	При наибольшем содержании соли (точка № 1) б	$\frac{б - а}{а} \cdot 100$
Цитрат	30	40	+33
Лактат	30	33	+10
Малат	32	39	+22
Глюконат	29	37	+28
Гептаглюконат	34	15	-44

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Афонский, Труды Моск. Вет. Акад. IX (1955).
2. I. J. Lorch, Nature. 158, 209, (1946).
3. R. O. Greep, C. J. Fischer, Morse A. Science. 105, 666, (1947).
4. А. Л. Шабаташ, Д. А. Н. 70, 3, 511, (1950).
5. G. Majno, Ch. Rouiller, Virchovs Arch. 321, I (1951).
6. W., Schmidt, Z-bl. f. allgem. Pathol., 93, ³/₅, (1955).
7. В. И. Ойвин, Бюхим. 18, 3. 330 (1953).
8. С. Д. Балаховский и И. С. Балаховский, Методы химического анализа крови. Медгиз, (1953).
9. P. L. Kirk, Quantitative Ultramikroanalysis (1950).
10. R. Nordböö, Bioch. Zschr. 246, 460, (1932).
11. А. Е. Sobel а. В. А. Sobel, J. Biol. Chem. 129, 72, (1939).
12. M. Safran, а. J. Denstedt. Biol. Chem. 175. 849 (1948).
13. С. Д. Балаховский и И. С. Балаховский, Методы химич. анализа крови. Медгиз, (1953), стр. 448.
14. П. А. Сапелкин, Моск. Вет. Ак. Диссертация, (1955).
15. Drinker а. Zinsser, J. Biol. Chem. (1943) p. 187.
16. J. Hochfeld, Ann. de l'Univ, de Paris. Nr. 3 (1954).

V. Grīnšteins

C VITAMINA SATURS UN DINAMIKA DAŽĀDĀS LATVIJAS PSR AUDZĒTĀS GLADIOLU ŠĶIRNĒS

Savu krāšņo ziedu dēļ gladiolas ir vienas no iecienītākām dekoratīvo augu kultūrām. Bet daudzas gladiolu šķirnes raksturojas arī ar ļoti augstu C vitamīna saturu lapās. Šinī ziņā gladiolu lapas tālu pārspēj bērzu lapas, egļu un priežu skuju. Gladiolu lapu C vitamīna caurmēra saturs atrodas apmēram uz tāda pašā līmeņa kā mežrožu šķītaugļu, nenogatavojušos valriekstu un aktinidiju augļu C vitamīna saturs.

Smuks (1), izpētot ap 15 dažādu gladiolu šķirņu lapas, atrod tanīs ap 1300 mg % C vitamīna.

Maksimovs, Rakitins, Tureckaja (2), izpētot ap 200 gladiolu šķirņu, dažās no tām konstatē pat 1500—1700 mg % C vitamīna.

Plašāki pētījumi par Latvijā audzētu dažādu gladiolu šķirņu C vitamīna saturu un tā dinamiku līdz šim nav izdarīti. Tā ka gladiolas ar savu augsto C vitamīna saturu ir viens no piemērotākajiem objektiem C vitamīna biosintēzes norises noskaidrošanā, tad šiem pētījumiem ir svarīga nozīme.

Pētījumi par C vitamīna saturu un dinamiku dažādās Latvijas PSR audzētās gladiolu šķirnēs ir izdarīti galvenā kārtā 1945. un 1946. g. Pētījumu rezultāti līdz šim nebija publicēti, bet saglabāti manuskriptā.

Darbā ir izmantota daļa no agrākā LVU botaniskā dārza darbinieka L. Cēsnieka plašās gladiolu kolekcijas. Kolekcijā ietilpa ap 400 dažādu gladiolu šķirņu, starp kurām bija ap 200 jaunu LVU botaniskā dārzā iegūtu bastardu.

Gandrīz puse no kolekcijā ietilpstošām šķirnēm ir izanalizēta uz C vitamīna saturu. Atsevišķās šķirnēs ir noskaidrots tuvāk askorbinskābes sadalījums dažādās auga daļās, kā arī izsekota askorbinskābes satura dinamika dažādu faktoru ietekmē. Lielākā daļa iegūto rezultātu ir parādīti šinī darbā. Ar sirsnīgu pateicību atzīmēju, ka darba pēdējā posmā lielu atbalstu sniedza D. Krūze.

1. C VITAMINA NOTEIKŠANAS METODIKA

Askorbinskābes noteikšanu izdara pēc Musulina un Kinga modificētās Tilmansa metodes skābā vidē metafosforskābes klātienē, tikai originalā ieteiktā 2% metafosforskābes un 8% trichloreiškābes maisījuma vietā pa lielākai daļai lietoja 2% HCl vai 2% H₂SO₄ maisījumu ar 2% HPO₃. Sālsskābe un sērskābe deva vienādus noteikšanas rezultātus, tikai abos gadījumos tie bija par apm. 5—8% zemāki nekā strādājot ar trichloreiškābi.

Noteikšanas gaita ir šāda:

Lapas ātri sagriež ar nerūsējoša tērauda nazi, nosver 1—2 g, aplej ar 5—10 ml 2% H₂SO₄+2% HPO₃, pieliek sasmalcinātu stiklu un ātri smalki saberž. Visu pēc tam ieskalo 50 ml mērkolbā, uzpilda līdz zīmei un centrifugē 5 minūtes.

No centrifugata ņem 2 ml, atšķaida līdz apm. 15 ml un pie pH 2—2,5 titrē ar 0,002 n 2,6 — dichlorfenolindofenolu.

Virknē paraugu ir noteikts arī «kopējais askorbinskābes» un «dehidroaskorbinskābes» saturs pēc Emerijas un Ekelena metodes (4) metafosforskābes un trichloreiškābes šķīdumā. Šī metode, kā to rādīja vēlākie autora pētījumi (5) un arī citi norādījumi literatūrā, gan parasti dod paaugstinātus kopējās askorbinskābes un dehidroaskorbinskābes rezultātus uz dažu citu augu viegli reducējošos un oksidējošos vielu rēķina. Bet tā ka arī šīm vielām augu redoksprocesos ir sava loma un tās, spriežot pēc dažiem iegūtiem norādījumiem, iespējams, veido kopā ar askorbinskābi un dehidroaskorbinskābi vienotu augu redokssistemu, tad bija interesanti noteikt arī «kopējās askorbinskābes» un dehidroaskorbinskābes» daudzumus augā pēc Emerija un Ekelena metodes.

Noteikšanu izdara sekojošā veidā.

Sasmalcinātu pētījamo vielu saberž ar rupju stikla pulveri un 2% metafosforskābes un 8% trichloreiškābes maisījumu. Visu pēc tam ieskalo 50 ml mērkolbā, uzpilda ar skābju maisījumu līdz zīmei un centrifugē. No dzidrā centrifugata ar pipeti ņem noteiktu šķīduma daudzumu, lieko skābi neitralizē ar bazisko magnēzija karbonātu un pēc tam atkal centrifugē. Traucējošās vielas dzidrā centrifugatā izgulsnē ar vāji etiškābu 20% dzīvsudraba-2-acetata šķīdumu, izvairoties no liela izgulsnētāja pārkuma. Optimalais dzīvsudraba acetata daudzums jānoskaidro atsevišķos iepriekšējos mēģinājumos, tāpat arī jānoskaidro optimalais, iepriekš minētajai neitralizēšanai vajadzīgais baziskā magnija karbonata daudzums. Pēdējais jāņem tāds, lai izgulsnēšana ar dzīvsudraba acetātu notiktu intervālā no pH 5 līdz 5,5.

Dzīvsudraba acetata radītās nogulsnes ātri nocentrifugē un dzīvsudraba acetata pārkumu tūlīt izgulsnē ar H₂S. Pēc dzīvsudraba acetata pielikšanas līdz tā pārkuma izgulsnēšanai jāstrādā iespējami ātri (operācijas jāizdara 5—10 minūtēs), jo dzīvsudraba acetats visu askorbinskābi oksidē par dehidroaskorbinskābi, kas strauji sadalās. Kad dzīvsudraba acetata pārkums ar H₂S izgulsnēts, dzīvsudraba sulfīdu nofiltrē, filtrata reakciju ar bazisko magnija karbonātu iestāda uz pH 6 un centrifugatu pēc tam platā stobrā piesātina ar H₂S. Stobru tad noslēdz ar aizbāzni un šķīdumu 24 stundas atstāj tumšā. Šai laikā visu dehidroaskorbinskābi, kā primari augā esošo, tā arī

sekundari dzīvsudraba acetata radīto, sērūdeņradis reducē atpakaļ par askorbinskābi. Reakcija kvantitatīvi noris tikai pie pH6, skābākā vidē reducēšanās minētajā laikā norit nepilnīgi.

Nākošajā dienā sērūdeņradī izdzen ar ogļskābās gāzes straumi (kontrolē ar svina acetata papīriņu), šķīduma reakciju ar metafosforskābes un trichlorētiķskābes maisījumu iestāda uz pH 2,5 un kopējo C vitamīna saturu nosaka parastā kārtā, titrējot ar 2,6-dichlorfenolindofenolu. Neoksidētās askorbinskābes daudzumu paraugā nosaka tieši, titrējot skābo izvilkumu parastā kārtā. Pēc šīs metodes atrasto diferenci starp kopējo C vitamīnu un neoksidētās askorbinskābes daudzumu apzīmē par «dehidroaskorbinskābi».

Tālākā darbā ir lietoti sekojoši saīsināti apzīmējumi:

askorbinskābe — AS

«dehidroaskorbinskābe» — DAS

«kopējā askorbinskābe» [AS+DAS]

2. ASKORBINSKĀBES SATURS DAŽĀDĀS GLADIOLU DAĻĀS

Askorbinskābes sadalījums augā nav vienmērīgs. Kā no 1. tabulas redzams, visvairāk askorbinskābes satur tieši stāda zaļās lapas, otrā vietā ir krāsainās ziedlapiņas.

Ziedu kātā askorbinskābes saturs ir apm. 5 reizes mazāks nekā lapās. Vismazāk askorbinskābes ir gladiolu bumbuļsīpolos.

1. tabula

Askorbinskābes saturs dažādās gladiolu daļās

Gladiolu šķirnes	Auga daļa	Noteikšanas laiks	Askorbinskābes saturs mg %
J. S. Bach	lapas	28. VII 45	611
"	pieziedlapas	28. VII 45	367
"	ziedlapiņas	28. VII 45	170
"	ziedu kāts (vidējais paraugs no visa kāta)	28. VII 45	99,3
Picardy	lapas	15. VIII 45	746
"	jaunais sīpols + +vecais sīpols + +sāknītes	15. VIII 45	54,6
"	lapas	9. IX 45	988
"	jaunais sīpols	9. IX	45,4
"	vecais sīpols	9. IX	18,1

Tālākās analīzes (2. tabula) rādīja, ka arī katrā atsevišķā lapā askorbinskābes sadalījums nav vienāds. Lapas plāksne, kas ir novietojusies stublāja šķēsgriezuma rādīja virzienā, stublājam pievērstajā pusē, satur relatīvi mazāk askorbinskābes nekā lapas ārējā pusē.

Stublājam pievērstā lapas pusē ir arī biežāka, satur mazāk chlorofila, raksturojas ar saspīstāku nervāciju un apakšējā daļā

izveido stublaju aptverošu maksti. Lapas gareniskā virzienā askorbinskābes koncentrācija paliek turpretim aptuveni konstanta: lapas galotnē tā ir apmēram tāda pati kā pie lapas pamata.

Analizējot dažāda vecuma lapas, krasi izteiktas noteikta virziena starpības askorbinskābes saturā nenovēro. Ja pirmās divas apakšējās lapas apzīmē kā 1. kārtas lapas, nākošās kā 2. kārtas lapas utt., tad var gan konstatēt, ka augstākas kārtas lapās bieži ir nedaudz augstāks askorbinskābes saturs nekā zemākās kārtas lapās, tikai pašās apakšējās lapās šis saturs parasti ir relatīvi augstāks un neatbilst minētajai secībai.

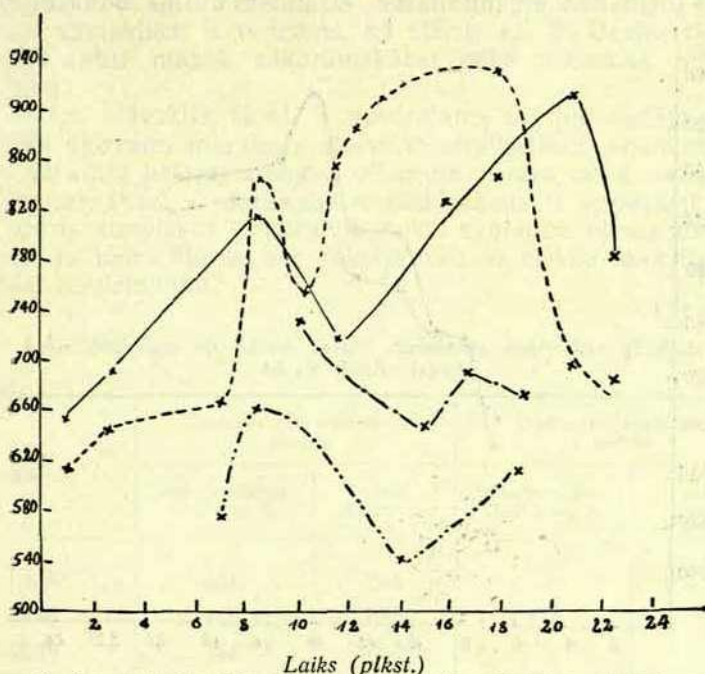
2. tabula

Askorbinskābes satura svārstības gladiolu lapās

Gladiolu šķirnes	Augu daļa	Noteikšanas laiks	Askorbinskābes saturs mg %
J. S. Bach	Lapas iekšējā puse	12. VII 45	643
"	Lapas ārējā puse		781
"	Lapas iekšējā puse	12. VII 45	587
"	Lapas ārējā puse		793
"	Lapas iekšējā puse	17. VII 45	511
"	Lapas ārējā puse		691
"	Lapas iekšējā puse	17. VII 45	724
"	Lapas ārējā puse		892
"	Lapas iekšējā puse	17. VII 45	693
"	Lapas ārējā puse		923
"	Lapas augšējā daļa	16. VII 45	902
"	Lapas apakšējā daļa		925
"	Lapas augšējā daļa	17. VII 45	649
"	Lapas apakšējā daļa		590
"	Lapas augšējā daļa	26. VII 45	775
"	Lapas apakšējā daļa		793
"	1. kārtas lapa	17. VII 45	759
"	3. kārtas lapa		582
"	4. kārtas lapa		627
"	2. kārtas lapa	20. VII 45	752
"	3. kārtas lapa		908
"	1. kārtas lapa	20. VII 45	829
"	3. kārtas lapas		822
"	2. kārtas lapa	26. VII 45	628
"	3. kārtas lapa		662

3. ASKORBINSKĀBES SATURA MAIŅA GLADIOLU LAPĀS DIENAS UN NAKTS PLŪDUMĀ

Izdarot rūpīgas salīdzinošas askorbinskābes satura noteikšanas gladiolu lapās dažādās diennakts stundās, noskaidrojās, ka askorbinskābes koncentrācija lapās nav konstanta, bet periodiski mainās. Šī maiņa atkarībā no gladiolu šķirnes raksturojas ar vienu vai diviem maksimumiem. Gladiolu «J. S. Bach» askorbinskābes maiņas ciklā varēja novērot divus maksimumus: vienu priekš-

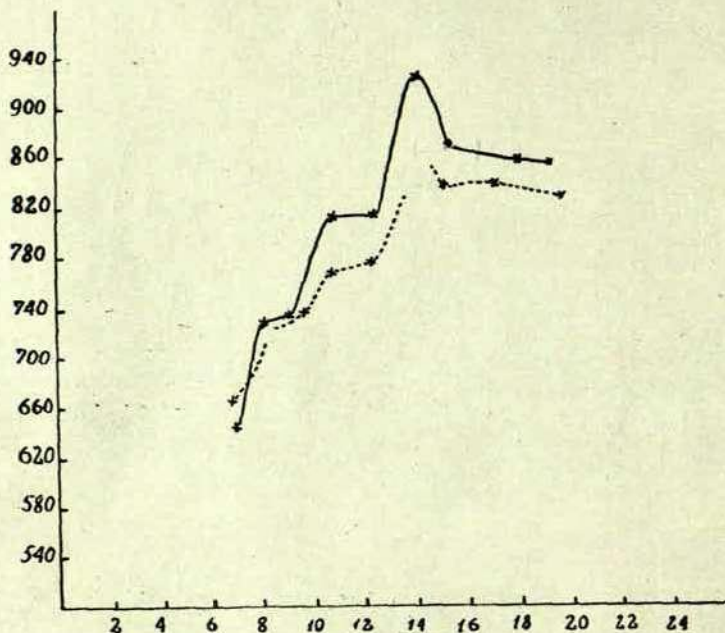


1. zīm. Askorbinskābes satura diennakts svārstības gladiolu «J. S. Bach» lapās.

- J. S. Bach 4. kārtas lapu stadijā —————
- J. S. Bach zājo ziedķekaru fazē - - - - -
- J. S. Bach ziedu fazē - - - - -
- J. S. Bach ziedu fazē - · - · - · - · - · - ·

pusdienā, bet otru vēlā pēcpusdienā (1. zīm.), naktī turpretim iezīmējas dziļš minimums. Divi maksimumi bija raksturīgi arī šķirnei 3015 (SB), bet pie «Picardy» novērotajā laika sprīdī varēja konstatēt tikai vienu maksimumu (2. zīm.). Lai noskaidrotu, vai askorbinskābes satura maiņai par cēloni nav pastiprināta ūdens izvaiķošana no lapām karstajās dienas stundās, paraleli izdarīja arī

ūdens satura noteikšanu. Rezultātā izrādījās, ka ūdens saturs mainās daudz šaurākās robežās nekā askorbinskābes saturs (3. tabula). Lai iegūtu precīzus rezultātus, ir nepieciešams visus apstākļus ieturēt pēc iespējas vienādus, ņemot vienādas kārtas lapas no stādiem, kas ir auguši vienādos apstākļos un atrodas vienādā attīstības fazē. Ja šie nosacījumi ir ievēroti un ņemtās lapas nav bojātas, tad individualās svārstības starp vienlaicīgi analizētiem augiem vidēji nepārsniedz 2—3%. Kādi ir askorbinskābes satura



2. zīm. Askorbinskābes satura diennakts svārstības gladiolu «Picardy» lapās.

Picardy 3. kārtas lapu stadijā (maks. temp. 31°C) —————
 Picardy 3. kārtas lapu stadijā (maks. temp. 16°C) - - - - -

periodiskās maiņas cēloņi, nav noteikti zināms. Askorbinskābes satura maiņas pa daļai gan iet paraleli dienas temperatūras svārstībām, bet sakarība nav gluži skaidra (4. tabula).

Salīdzinot askorbinskābes satura diennakts svārstības vienas un tās pašas šķirnes dažādās attīstības stadijās, piem., šķirnes «J. S. Bach» (1. zīm.), varēja novērot, ka līknes raksturs izmainās tikai mazā mērā, maksimāli nedaudz savstarpēji tuvinoties,

galvenās izmaiņas pamatojas uz liknes pārbīdīšanos ordinatu vai abscisu ass virzienā. Ziedošu «J. S. Bach» eksemplaru liknes maksimu vai minimu skaitliskās vērtības ir ievērojami zemākas nekā neziedošajiem eksemplariem.

Askorbinskābes satura maiņu lapās iespaido ne tikai auga attīstības stadija, bet arī dienas vidējā temperatūra un, šķiet arī citi faktori. Karstās, saulainās dienās maksimi ir augstāki un nedaudz asāk izteikti nekā apmākušās un vēsās dienās. Izsekojot askorbinskābes satura diennakts svārstībām pie vienādiem klimatiskiem apstākļiem ir redzams, ka šķirne «J. S. Bach» ziedošā stāvoklī satur mazāk askorbinskābes nekā neziedošā stāvoklī (1. zīm.).

Līdzīgs stāvoklis, šķiet, ir novērojams arī pie dažām citām gladiolu šķirnēm, mazākais atsevišķi analizētie ziedošie eksemplari uzrādīja parasti zemāku vitamīna saturu nekā neziedošie eksemplari. Precīza jautājuma noskaidrošana ir iespējama tikai pēc katras atsevišķas šķirnes diennakts svārstību liknes konstruēšanas, jo katra šķirne var raksturoties ar citādu maksimu un minimu novietojumu.

3. tabula

Askorbinskābes un ūdens satura diennakts svārstības gladiolu «J. S. Bach» lapās

Laiks (pkst.)	Gladiolas zaļo ziedķekaru stadijā		Gladiolas 4. kārtas lapu stadijā	
	askorbinskābes saturš mg %	ūdens saturš %	askorbinskābes saturš mg %	ūdens saturš %
7.15	664	79,5		
8.30	844	79,3	813	78,1
10.10	754	75,3		
11.37	857	77,8	712	78,9
13.20	908			
16.00			822	
17.55	930	76,3	845	75,9
20.50	694	77,0	909	76,2
22.20	681	78,9	783	76,8
1.00	610	80,7	650	77,9
2.30	643	79,4	692	78,9

NB. Analizes izdarītas no 20.—21. VII 45, ņemot šķirnes «J. S. Bach» 3. kārtas lapas. Gladiolas 4. kārtas lapu stadijā raksturojas ar 4 pāriem lapu, ziedķekars vēl nav redzams; zaļo ziedķekaru stadijā gladiolām turpretim bez lapām ir arī zaļš ziedķekars. 20. VII un 21. VII bija karstas, saulainas dienas ar maksimālo temperatūru 32°C.

Askorbinskābes satura dienas svārstības gladiolu «Picardy» lapās.

Debesis apmākušās (2. VIII 45)			Saulains laiks (8. VIII 45)		
laiks (pikst.)	tempera- tura	askorbinskābes saturs mg %	laiks (pikst.)	tempera- tura	askorbinskābes saturs mg %
7.00	14°C	664	7.00	14°C	640
8.25		664	8.15	19°C	726
9.45	15—16°C	734	9.30	25°C	730
11.00	15°C	763	11.00	28—29°C	809
12.30	15°C	772	12.40	31°C	810
15.20	15—16°C	829	14.07	31°C	920
17.20		832	15.25	31°C	865
20.00	16°C	820	18.10	28°C	853
			19.35	22°C	846

NB. Visām analizētām gladiolām sāk veidoties jau 5. lapa, ziedķekaru vēl nav.

4. «KOPĒJĀS ASKORBINSKĀBES», «DEHIDROASKORBINSKĀBES» DIENAS SVĀRSTĪBAS GLADIOLU LAPĀS UN DAZI NOVĒROJUMI PAR C VITAMINA BIOSINTEZI.

Kā no iepriekšējiem novērojumiem ir redzams, askorbinskābes satura diennakts svārstības gladiolu lapās raksturojas ar atsevišķiem maksimiem un minimiem. Brīvās neoksidētās askorbinskābes daudzuma maiņas vēl tomēr nedod pilnīgu pārskatu par visu C vitamīna daudzumu un tā svārstībām augos. Jāpieņem, ka ikvienā organismā, un tātad arī augos, pastāv zināms līdzsvars starp dehidroaskorbinskābi un askorbinskābi, bez tam viena daļa askorbinskābes augā vienmēr atrodas saistītā stāvoklī (6).

Šinī darbā ir izsekotas arī pēc Emerija un Ekelena metodes noteiktās «kopējās askorbinskābes» — [AS+DAS] un «dehidroaskorbinskābes» — DAS, satura dienas svārstības gladiolu «Picardy» lapās.

Izvēloties analizējamās lapas ļoti rūpīgi, raugoties lai tās būtu bez defektiem un būtu augušanas iespējami vienādos apstākļos, dažkārt izdodas novērot īpatnēju sakarību (5. tabula).

[AS+DAS], DAS un AS saturs dienas svārstības gladiolu «Picardy» lapās (8. IX 45.).

Laiks (plkst.)	Temperatura	AS mg %	DAS mg %	[AS + DAS] mg %
7.15	9°C	861	277	1138
7.15	9°C	895	229	1124
10.45	16°C	880	232	1112
14.30	20°C	988	150	1138
16.00	17°C	1092	20	1112

Kā no analīzes datiem redzams, askorbīnskābes saturs maksimāli sasniedz plkst. 16.00, kad DAS saturs tuvojas savam minimumam, turpretim [AS+DAS] daudzums gladiolu lapās paliek konstants. Nakts un rīta stundās uzkrāto DAS augš, šķiet, izlieto kā viegli mobilizējamas reducējošo vielu rezerves tānī momentā, kad arī askorbīnskābes saturs strauji tuvojas savam maksimumam.

Lai gūtu dziļāku ieskatu par to, kāda loma askorbīnskābes un tai radniecīgo redokssistēmu pārvērtībās un biosintēzē ir atsevišķām auga daļām, ir izdarīti mēģinājumi ar nogrieztām gladiolu lapām. Vispirms atsevišķas nogrieztas gladiolu lapas ielika ar nogrieztu galu Knopa šķīdumā un novietoja dārzā starp pārējām augošajām gladiolām. Nogrieztu lapu analīze rādīja, ka tajās [AS+DAS] daudzums nepaliek konstants, bet lēnām krītas un sakarā ar to relatīvi samazinājas arī askorbīnskābes daudzums (AS). Pēdējās daudzuma svārstības galvenajos vilcienos līdzinās dabīgos apstākļos augošu gladiolu lapu askorbīnskābes saturs svārstībām. Tajos momentos, kad askorbīnskābes saturs nogrieztajās lapās tuvojas [AS+DAS] daudzumam, DAS saturs tuvojas nullei. Pēdējais fakts norāda, ka brīvās askorbīnskābes — AS daudzuma svārstības pirmajā kārtā pamatojas uz DAS pārvēršanos askorbīnskābē un otrādi. C vitamīns, šķiet, tomēr netiek lapās sintezēts, bet to tur lēnām pievada stāda apakšzemes daļas vai stubrs, kā to liecina [AS+DAS] saturs lēna krišanās nogrieztajās lapās (6 tabula). Tā kā nogrieztās lapās, stāvot Knopa šķīdumā, izmainās par dažiem procentiem (3—5%) ūdens saturs, tad C vitamīna saturu vienmēr attiecina uz lapām ar tādu ūdens saturu, kāds tām bija nogriešanas momentā.

C vitamīna saturs maiņas dabīgi augošās un Knopa barības šķīdumā
novietotās «Picardy» lapās.

Laiks	Temperatūra	Normalos apstākļos augušas lapas			Knopa barības šķīdumā novietotas lapas (nogrieztas 8. IX 45; pikst. 10.45)		
		[AS + DAS] mg %	AS mg %	DAS mg %	[AS + DAS] mg %	AS mg %	DAS mg %
8. IX 45 7.15	9°C	1138	861	277			
8. IX 45 10.45	16°C	1112	880	232			
8. IX 45 14.30	20°C	1138	988	150	1034	804	230
8. IX 45 16.00	17°C	1112	1092	20	1046	940	106
9. IX 45 14.30	20°C				980	820	160
9. IX 45 16.00	20°C				976	970	7

Dažās dienās, kad dabiski augošajās lapās brīvās askorbinskābes saturs strauji pieauga līdz maksimam, varēja novērot, ka Knopa šķīdumā vai destilētā ūdenī novietotās nogrieztās lapās tajā momentā iesākās strauja askorbinskābes saturs krišanās. Vēlāk gan askorbinskābes saturs nogrieztajās lapās sāka atkal pieaugt (7. tabula).

7. tabula

Askorbinskābes saturs maiņa dabiski augošās, Knopa barības šķīdumā un
ūdenī novietotās nogrieztās gladiolu lapās.

Šķirne	Temperatūra	Laiks	Dabiski augušas lapas AS mg %	Knopa šķīdu- mā novietotas lapas AS mg %	Destilētā ūdenī novietotas lapas AS mg %
M. H. Tromph	12°C	18. VIII 45	606		Lapas ievietotas destilētā ūdenī
"	29°C	8.20	522		500
"	25°C	13.35	656		450
Picardy	20°C	21. VIII 45		(Lapas novietot. Knopa šķīdumā pikst. 6.30)	(Lapas noviet. destilētā ūdenī pikst. 6.30)
"		9.05	714		819
"	20°C	10.45	676	792	
"	26°C	12.00	692		870
"	27—28°C	14.20	935	631	
"	25—26°C	15.35	915		744
"	23°C	17.25	828	753	
"	21°C	18.20	836		844

Pēdējie fakti atkal norāda uz to, ka askorbinskābes saturs svārstības dabiski augošās lapās ir saistītas ar kādu vielu apmaiņu starp lapām un gladiolu apakšējām daļām. Pārtraucot sakaru starp gladiolu lapām un auga apakšējām daļām notiek ne tikai lēna [AS+DAS] saturs krišanās, bet parādās arī anormalijas brīvās askorbinskābes saturs svārstībās, šķiet, izmainoties AS un DAS līdzsvara stāvoklim.

Lai noskaidrotu tuvāk šīs attiecības, destilētā ūdenim pieļika saberztu gladiolu stublāja apakšējo daļu, bumbuļsīpolu un sakni un izsekoja šī ekstrakta ietekmi uz askorbinskābes saturs svārstībām nogrieztās lapās. Mēģinājumiem izlietoja Picardy lapas, askorbinskābes saturu aprēķinot uz to lapu svaru, kāds tām bija nogriešanas momentā. Rezultāti sakopoti 8. tabulā.

8. tabula

Neorganisko barības sāļu un bumbuļsīpola, saknes un gladiolu apakšējās stublāja daļas ekstrakta ietekme uz askorbinskābes saturu nogrieztās gladiolu «Picardy» lapās.

Nr.	Laiks	Temperatūra	Neorganiskā barības šķīdumā novietotas lapas		Bumbuļsīpola, saknes un stublāja ekstraktā novietotas lapas	
			askorbinskābe mg %	barības šķīduma sastāvs	askorbinskābe mg %	ekstrakta raksturojums
1.	21.VIII 45 17.25	23°C	753	Knopa šķīdums (ūdens 1000, Ca(NO ₃) ₂ 1,0 MgSO ₄ 0,25, KH ₂ PO ₄ 0,25 KNO ₃ 0,25 FeCl ₃ zīmes)	lapas	30 ml ūdens, 3 g bumbuļsīpola + saknes, 3 g apakšējā stublāja
	19.30	19°C			894	
2.	21.VIII 45 17.25	23°C	844	Destilēts ūdens	lapas	30 ml ūdens, 3 g bumbuļsīpola + saknes, 3 g apakšējā stublāja
	19.30	19°C			811	
3.	22.VIII 45 17.45	20°C	830	Knopa šķīdums	lapas	30 ml ūdens, 3 g bumbuļsīpola + saknes, 3 g apakšējā stublāja
	20.00	19°C			910	
4.	22.VIII 45 17.45	20°C	880	Destilēts ūdens	lapas	30 ml ūdens, 3 g bumbuļsīpola + saknes, 3 g apakšējā stublāja
	20.00	19°C			848	

Ekstrakta pagatavošanai izlietoja visas auga apakšējās daļas, t. i. bumbuļsīpolu, saknes un stublāju kopīgi, saberžot pēdējos ar stiklu un destilētu ūdeni un tad šīni maisījumā novietojot gladiolu lapas. Lai efekts būtu spilgtāks, lapas bija nogrieztas jau vairākas stundas iepriekš un novietotas destilētā ūdenī vai Knopa šķīdumā. 1.—4. mēģinājumi rādīja, ka auga apakšējo daļu ekstrakts paaugstina askorbinskābes saturu tikai tad, ja lapas iepriekš stāvējušas Knopa šķīdumā, bet ne destilētā ūdenī. Kā tas no tabulas redzams, efekts jau skaidri parādās pēc apm. 2 stundām (tabulas 2. nodalījumā atzīmētais laiks attiecas uz momentu, kad lapas ir analizētas un pārvietotas no neorganiskā barības šķīduma organiskajā ekstraktā). Tālāki orientējoši mēģinājumi daļēji norādīja uz to, ka askorbinskābes saturs paaugstināšanās nogrieztās gladiolu lapās ir galvenā kārtā atkarīga no kalcija ionu klātienes Knopa šķīdumā. No ekstrakta komponentēm vissīprākā ietekme bija bumbuļsīpolam un stublāja apakšējai daļai, saknes uzrādīja vājāku iedarbību. No minētajiem iegūtiem novērojumiem izriet varbūtīgs secinājums, ka askorbinskābes biosinteze gladiolās ir daļēji saistīta ar bumbuļsīpola vielmaiņu.

5. ASKORBINSKĀBES SATURS DAŽĀDĀS GLADIOLU ŠĶIRNĒS

Bez jau apskatītiem pētījumiem darbā noteica arī ap 200 dažādu gladiolu šķirņu askorbinskābes saturu. Daļa iegūto rezultātu sakopoti 9. tabulā. Analizētās gladiolas pēc ziedu krāsas ir aptuveni sagrupētas 4 grupās: sarkanās, dzeltenās, zilās un baltās gladiolās. To gladiolu ierindošana vienā vai otrā grupā, kas atrodas uz robežas starp atsevišķiem minētiem krāsu toņiem, protams nav pilnīgi viennozīmīga. Sarkanā gladiolu grupā ir ietilpinātas arī visas vāji sārtās un rožainās un zilo gladiolu grupā arī violetās un bāli violetās gladiolas. Auga attīstības stadija ir raksturota ar burtiem: z — ziedošs, zz — augam jau ir zaļš, neizplaucis ziedķekars un l — ziedķekars vēl nav redzams.

9. tabula
Askorbinskābes saturs dažādās gladiolu šķirņu lapās

Nr.	Šķirne	Noteikšanas laiks	Temperatūra	Auga attīstības stadija	Ziedu krāsa	Askorbinskābe mg %
1.	J. S. Bach	20. VII 45	30°C	zz	sarkans	857
		30. VII 45	21°C	z	"	682
2.	Picardy	8. VIII 45	28°C	l	"	809
		7. IX 45	14°C	z	"	853
3.	Elegia	26. VII 45		zz	meļnsarkans	803
		13. VIII 45		z	"	660
4.	Sir "Hubert Wilkins	26. VII 45		l	sarkans	1177

Nr.	Šķirne	Noteikšanas laiks	Temperatūra	Auga attīstības stadija	Ziedu krāsa	Askorbīnskābe mg %
5.	3000 (PG)	28. VII 45	28°C	z	meln-sarkans	820
6	1002 (I)	28. VII 45	25°C	zz	sarkans	849
7.	1002 (II)	23. VIII 45	18°C	z	"	1312
8.	1002 (III)	29. VIII 45	20°C	z	"	730
9.	1002 (D)	7. VIII 46	27°C	z	"	433
10.	1020	28. VII 45	20°C	zz	"	601
11.	1128	30. VII 45	19°C	z	"	700
12.	1011	1. VIII 45	16°C	z	"	1058
13.	3001 (HK)	3. VIII 45	21°C	z	"	980
14.	1032	3. VIII 45	21°C	l	"	1016
15.	Duchess of Kent	3. VIII 45	20°C	z	sarkans	724
16.	1061	3. VIII 45	20°C	z	"	928
17.	L. van Beethoven	3. VIII 45	20°C	z	"	570
18.	Vagabond Prince	6. VIII 45	20°C	zz	"	1382
	"	13. VIII 45	21°C	z	"	1115
	"	6. VIII 45	20°C	z	"	1188
19.	1095	"	22°C	z	"	1161
20.	Van Tinhooven	"	22°C	z	"	6/6
21.	Dr. Deutz	"	22°C	z	"	630
22.	Cullinan	"	22°C	z	"	713
23.	1012	"	22°C	z	"	601
24.	1030	"	20°C	z	"	830
25.	Rosa van Lima	6. VIII 45	18°C	z	"	679
26.	3002 (AH)	8. VIII 45	28°C	z	"	978
27.	3003 (AM)	"	28°C	z	"	730
28.	1144	"	28°C	z	"	814
29.	822	9. VIII 45	28°C	z	"	503
30.	Uhu	"	28°C	z	"	595
31.	Curiosum	10. VIII 45	26°C	z	"	768
32.	Crimson glow	10. VIII 45	26°C	z	"	1060
33.	Greta Garbo	11. VIII 45	20°C	z	"	852
34.	Eugenie	"	20°C	z	"	590
35.	Clingendaal	"	21°C	z	"	448
36.	Odeon	"	23°C	z	"	917
37.	3000	"	23°C	z	"	730
38.	1030 H	"	23°C	z	"	725
39.	3001	"	24°C	z	"	894
40.	1027	12. VIII 45	30°C	z	"	670
41.	1031	"	30°C	z	"	1070
42.	Don Kichot	"	30°C	zz	"	1590
	"	12. VIII 45	30°C	z	"	1290
	"	12. VIII 45	24°C	z	"	1208
43.	Paraphrase	12. VIII 45	30°C	z	"	702
44.	3004 (WT)	"	30°C	z	"	778
45.	Pluto	13. VIII 45	25°C	z	"	720
46.	1154	"	25°C	z	"	913
47.	Isolde	"	25°C	z	"	620
48.	Lutetia	"	25°C	z	"	590
49.	Royal Dutch	14. VIII 45	23°C	z	"	600
50.	3002	"	23°C	z	"	870

Nr.	Sķirne	Noteikšanas laiks	Temperatūra	Auga attīstības stadija	Ziedu krāsa	Askorbīnskābe mg %
51.	3003	14. VIII 45	23°C	z	sarkans	953
52.	Caesar	"	27°C	z	"	533
53.	3004	"	27°C	z	"	978
54.	Napoleon	"	28°C	z	"	760
55.	1016	"	28°C	z	"	876
56.	1007	"	26°C	z	"	1038
57.	Arabella	15. VIII 45	28°C	z	"	630
58.	Herakles	"	28°C	z	"	1060
59.	3007	18. VIII 45	22°C	z	"	840
60.	Walkover	"	28°C	z	"	797
61.	1042	"	28°C	z	"	1116
62.	Chansonette	"	28°C	z	"	870
63.	1051	"	25°C	z	"	630
64.	Dame Kobold	20. VIII 45	20°C	z	"	730
65.	Rubini	6. VIII 45	20°C	z	"	541
66.	Baron van Vijnbergen	20. VIII 45	20°C	z	"	560
67.	Sweet Seventeen	20. VIII 45	27°C	z	"	730
68.	Dr. F. E. Benett	20. VIII 45	22°C	z	"	820
69.	Elegance	20. VIII 45	23°C	z	"	1570
70.	Achilles	20. VIII 45	23°C	z	"	744
71.	Aple Blossom	"	24°C	z	"	890
72.	3005 (NE)	"	24°C	z	"	883
73.	3010	"	24°C	z	"	982
74.	Ile de France	22. VIII 45	23°C	z	"	768
75.	1095	"	19°C	z	"	1120
76.	1016	"	19°C	z	"	707
77.	Kassel	23. VIII 45	19°C	z	"	657
78.	765	28. VIII 45	23°C	z	"	1000
79.	1021	"	23°C	z	"	800
80.	3012	29. VIII 45	29°C	z	"	1000
81.	War	"	33°C	z	"	1100
82.	1072	"	33°C	z	"	1600
83.	1083	"	33°C	z	"	710
84.	1102	"	33°C	z	"	600
85.	Energie	"	25°C	z	"	873
86.	Merapi	7. IX 45	25°C	z	"	1160
87.	3006 (SM)	29. VIII 45	18°C	z	"	1112
88.	3013	29. VIII 45	23°C	z	"	850
89.	Enchanteresse	3. VIII 46	22°C	z	"	1000
89.	Enchanteresse	3. VIII 46	24°C	z	"	762
90.	Armada	5. VIII 46	24°C	z	"	758
91.	Fata morgana	6. VIII 46	30°C	z	"	498
91.	"	8. VIII 46	20°C	l	"	933
92.	Anna Regina	6. VIII 46	30°C	z	"	952
93.	Camillo Schneider	7. VIII 46	24°C	z	"	1245
94.	1012 L	"	24°C	z	"	650
95.	1009 C	10. VIII 46	23°C	z	"	689
96.	Zeuss	13. VIII 46	23°C	z	"	847
97.	860	13. VIII 46	23°C	z	"	390
98.	1012 D	14. VIII 46	24°C	z	"	654

Nr.	Skirne	Noteikšanas laiks	Temperatūra	Auga attīstības stadija	Ziedu krāsa	Askorbīnskābe mg %
99.	Biarritz (Sarah Le- ander)	19. VIII 46	27°C	z	sarkans	951
100.	1012 K	20. VIII 46	23°C	z	"	378
101.	1022	"	23°C	z	"	592
102.	Isabella	"	24°C	z	"	654
103.	3007 (PM)	19. VIII 45	26°C	z	"	760
104.	3008 (OS)	26. VII 45	25°C	z	dzeltens	704
105.	Similor	28. VII 45	25°C	z	"	587
106.	3009 (GS)	"	20°C	z	"	647
107.	Copernik	30. VII 45	23°C	z	"	848
108.	Haley	3. VIII 45	21°C	z	"	685
109.	Niels M. Jensen	"	21°C	z	"	695
110.	3010 (PW)	7. VIII 45	21°C	z	"	691
111.	Odin	"	22°C	z	"	565
112.	3011 (KG)	8. VIII 45	31°C	z	"	554
113.	Xeno	9. VIII 45	27°C	z	"	780
114.	1010	"	27°C	z	"	561
115.	3012 (FL)	11. VIII 45	24°C	z	"	760
116.	Goldlack	14. VIII 45	20°C	z	"	650
117.	2010	"	26°C	z	"	760
118.	Bit O'Heaven	18. VIII 45	22°C	z	"	700
119.	Akademie	"	28°C	z	"	650
120.	Bellona	22. VIII 45	25°C	z	"	657
121.	1027	25. VIII 45	19°C	z	"	1027
122.	Yellow Wonder	29. VIII 45	20°C	z	"	530
123.	Souvenir	5. VIII 46	26°C	z	"	665
124.	Orange Queen	7. VIII 46	24°C	z	"	648
125.	Wasaga	8. VIII 46	21°C	z	"	1051
126.	1020 A	10. VIII 46	22°C	z	"	543
127.	1105	12. VIII 46	22°C	z	"	614
128.	Maskarade	12. VIII 46	22°C	z	"	408
129.	Early Orange	14. VIII 46	24°C	z	"	686
130.	Golden Dream	20. VIII 46	24°C	z	"	572
131.	Rabindranath Tagore	26. VII 46	28°C	z	"	682
132.	3013 (GZ)	28. VII 45	28°C	z	"	771
133.	Blaue Adria	30. VII 45	21°C	z	"	739
134.	Träumerei	30. VII 45	19°C	z	"	644
135.	1144	9. VIII 45	28°C	z	"	874
136.	1093 (I)	10. VIII 45	28°C	z	"	594
137.	1093 (II)	10. VIII 45	28°C	z	"	621
138.	Mrs. Konyneburg	11. VIII 45	24°C	z	"	725
139.	Silhouette	13. VIII 45	25°C	z	"	642
140.	3006	15. VIII 45	28°C	z	"	750
141.	1027	18. VIII 45	22°C	z	"	797
142.	Allegro	20. VIII 45	27°C	z	"	764
143.	1025	19. VIII 45	23°C	z	"	620
144.	Oberbayern	20. VIII 45	24°C	z	"	960
	"	19. VIII 46	27°C	z	"	1244
145.	Aida	25. VIII 45	17°C	z	"	920
146.	3011	25. VIII 45	22°C	z	"	1000
147.	Hannelore	29. VIII 45	23°C	z	"	1200

Nr.	Šķirne	Noteikšanas laiks	Temperatūra	Auga attīstības stadija	Ziedu krāsa	Askorbinskābe mg %
148.	3014	7. IX 45	15°C	z	zils	1090
149.	Firmament	5. VIII 46	24°C	z	„	1051
150.	1129	19. VIII 46	20°C	z	„	543
151.	1102	19. VIII 46	20°C	z	„	787
152.	1010 A	20. VIII 46	24°C	z	„	572
153.	3015	22. VIII 46	21°C	z	„	1241
154.	3014 (GL)	11. VIII 46	21°C	z	bāli zaļš	465
155.	3015 (SB)	3. VIII 45	20°C	z	balts	825
156.	3005	14. VIII 45	26°C	z	„	900
157.	1144	14. VIII 45	24°C	z	„	540
158.	Arioso	18. VIII 45	25°C	z	„	420
159.	3008	20. VIII 45	20°C	z	„	542
160.	3009	20. VIII 45	20°C	z	„	700
161.	L'Innocence	25. VIII 46	17°C	z	„	560
162.	Himalaya	29. VIII 45	16°C	z	„	530
163.	1107	29. VIII 45	33°C	z	„	600
164.	Dr. Dürr	3. VIII 46	24°C	z	„	403
165.	3016 (SP)	8. VIII 46	21°C	z	„	776
166.	Iwonne	10. VIII 46	21°C	z	„	1360
167.	Anthony Eden	14. VIII 46	24°C	z	„	500

Kā no tabulas redzams, ikvienā krāsu grupā ir sastopamas gladiolas ar augstu un arī ar zemu askorbinskābes saturu. Šķirnes ar visaugstāko askorbinskābes saturu gan pagaidām ir konstatētas tikai sarkano gladiolu grupā.

LITERATURA

1. A. A. Шмук, Доклад ВАСХНИЛ, I, 11—12, 10 (1942).
2. И. Н. Максимов, Ю. В. Ракигин, Р. X. Турецкая, ДАН XLVII, № 2 (1945); XLVIII, № 9 (1945).
3. R. R. Musulin, C. C. King, J. Biol. Chem. 116, 407 (1936).
4. A. Emmerie, M. Eekelen, Biochem. J. 30, 25 (1936).
5. V. Grinšteins, Latvijas Valsts Universitātes Zinātniskie raksti V, 223 (1952).

В. Гринштейн

СОДЕРЖАНИЕ И ДИНАМИКА ВИТАМИНА «С» В НЕКОТОРЫХ СОРТАХ ГЛАДИОЛУСОВ, ВЫРАЩЕННЫХ В ЛАТВИЙСКОЙ ССР

Аскорбиновая кислота в гладиолусах распределена неравномерно: наибольшие количества найдены в зеленых листьях, меньшие — в прицветниках, лепестках, цветоножках. Особен-

но мало аскорбиновой кислоты в клубнелуковицах в августе и сентябре. Распределение аскорбиновой кислоты неравномерно даже в каждом отдельном листе.

Кроме того, всегда наблюдаются регулярные суточные колебания в количествах аскорбиновой кислоты, с одним или несколькими максимумами и минимумами.

В отдельных образцах определено количество «общей» аскорбиновой кислоты и «дегидроаскорбиновой» кислоты по методу Эммери-Экелен. Результаты, получаемые этим методом, несколько выше фактических, но они интересны с биологической точки зрения: возможно, что совокупность охватываемых этим методом веществ действует в растении как единая окислительно-восстановительная система. В отдельных случаях (исключая возможно тщательно индивидуальные колебания), удается наблюдать, что количество «общей» аскорбиновой кислоты в растении, определенного методом Эммери-Экелен, остается постоянным, но что изменяется соотношение количеств аскорбиновой и «дегидроаскорбиновой» кислот.

Опыты с отделенными от растения листьями, погруженными своими основаниями в питательную жидкость, приводят к выводу, что биосинтез аскорбиновой кислоты частично связан с обменом веществ в клубнелуковицах.

В работе проведено определение аскорбиновой кислоты в более чем 200 различных сортах гладиолусов; найденные количества аскорбиновой кислоты колеблются в пределах 400—1600 мг %.

V. Grinšteins, G. Villere

PĒTIJUMI PAR DAŽU DIBENZFURANA DERIVĀTU UN KARBONSKĀBJU HIDRAZĪDU IETEKMI UZ FERMENTU SISTEMĀM

Virksne dibenzfurana derivātu un karbonskābju hidrazīdu raksturojas ar ievērojamu bioloģisku aktivitāti. Daudzi no šiem savienojumiem intensīvi iedarbojas uz tuberkulozes mikobakterijām un vairāki no tiem jau tiek izvērtēti medicīniskā praksē.

No dibenzfurana derivātiem uz tuberkulozes mikobakterijām iedarbojas pazīstamā ķērpja viela usninskābe (1, 2), daži dibenzfurana aminoderivāti un oksiderivāti (3, 4, 5) un virksne autoru sintezētie dibenzfurana guanidīna savienojumi.

No karbonskābju hidrazīdiem ļoti spēcīgi iedarbojas uz tuberkulozes mikobakterijām izonikotīnskābes hidrazīds un vairāki tā hidrazoni (6, 7) kā arī cianetiķskābes hidrazīds (8, 9, 10).

Apskatīto savienojumu iedarbība tomēr neaprobežojas tikai ar tuberkulozes mikobakterijām. Virksni dibenzfurana derivātu raksturo spēcīga baktericīda iedarbība arī uz citām bakterijām. Dažiem no tiem piemīt arī ļoti spēcīga lokāli anestezējoša iedarbība (11). Atsevišķi benzofurana un dibenzofurana derivāti (12) darbojas arī kā augsni vai herbicīdi. Līdzīga ietekme ir arī dažiem karbonskābju hidrazīdiem piem. maleinhidrazīdiem (12). Šo vielu izlietošana vienā vai otrā virzienā ir saistīta ar to iedarbību uz attiecīgu organismu fermentu sistemām, kas daļēji nosaka šo vielu iedarbības mehānismu, bet ārstniecības vielām dažreiz arī to nevēlamo blakus iedarbību cilvēka organismā.

Līdz šim plašāki pētījumi ir izdarīti par izonikotīnskābes hidrazīda (13, 14, 15, 16) un daļēji arī par usninskābes (17, 18, 19) ietekmi uz dažiem bakteriju fermentiem. Pārējo šīs grupas vielu ietekme uz bakteriju kā arī augu un dzīvnieku fermentiem gandrīz nemaz nav pētīta.

Sinī darbā ir pētīta dažu amino- un guanidīnodibenzfurana derivātu kā arī izonikotīnskābes hidrazīda un ciankarbonskābju

hidrazidu ietekme uz augstāko augu fermentiem un asins peroksidazi. Lielākā daļa pārbaudīto vielu samērā spēcīgi iedarbojas uz tuberkulozes mikobakterijām *in vitro*, bet šo vielu iedarbība uz augu fermentiem norāda, ka tām var būt sava loma arī augstāko augu norišu ietekmēšanā.

**DIBENZFURANA AMINO- UN GUANIDINODERIVATU,
IZONIKOTINSKĀBES HIDRAZIDA UN DAŽU CIANKARBONSKĀBJU
HIDRAZIDU IETEKME UZ AUGU KATALAZI.**

Katalazes aktivitāti noteicām pēc jodometriskās metodes (20), notitrējot pēc zināmiem laika sprīžiem vēl nesadalīto ūdeņraža peroksīdu. Eksperimentus izdarīja ar kviešu, *Triticum vulgare* graudu katalazi. Graudus vispirms samala un pēc tam vēl sabērza pietā ar stiklu un $1/15$ molaru fosfata bufera šķīdumu (pH 6,98).

Pēc nocentrifugēšanas iegūto dzidro šķīdumu izlietoja katalazes aktivitātes noteikšanai. Katrs paraugs saturēja 5 ml katalazes šķīduma, 15 ml $1/15$ molaru fosfata bufera šķīduma (pH 6,98) un 25 ml attiecīgās pārbaudāmās vielas šķīduma analīzes paraugā vai 25 ml destilēta ūdens kontrolē. Visiem paraugiem pēc tam pielēja 40 ml $1/40$ m H_2O_2 . Pēc 30, 60 un 90 minūtēm, skaitot no H_2O_2 pieliešanas momenta, no reakcijas maisījuma ar pipeti paņēma 10 ml šķīduma, tos ielēja 3 ml 10% H_2SO_4 , pielēja 10 ml 10% kalija jodīda šķīduma, 3 pilienus cietes šķīduma un nesadalījušos H_2O_2 attitrēja ar 0.01 n $N_2S_2O_3$ šķīdumu. Katalazes aktivitāti % attiecībā pret kontroles paraugu aprēķināja pēc sekojošas formulas:

$$I = \frac{S - A}{S - K} \cdot 100$$

I — katalazes aktivitāte % attiecībā pret kontroles paraugu

S — H_2O_2 daudzums paraugā eksperimenta sākumā

K — H_2O_2 daudzums kontroles paraugā pēc attiecīga laika notecēšanas

A — H_2O_2 daudzums analīzes paraugā pēc attiecīga laika notecēšanas

Mēģinājuma rezultāti sakopoti 1. un 2. tabulā. Kā no rezultātiem redzams 2-aminodibenzfurana chlorhidrats kavē katalazes darbību. Otrās aminogrupas ievēšana dibenzfurana molekulā 6. vietā pastiprina kavējošo efektu. Viena dibenzfurana gredzena

hidrogenēšana sevišķi pastiprina aminogrupas kavējošo ietekmi uz katalazes darbību. Dibenzfurana guanidina derivāti maz ietekmē katalazes darbību.

Halogēna atoma ievēšana guanidinodibenzfurana molekulā pārvērš dibenzfurana guanidina savienojumus par katalazes indēm.

Apskatīto augstāko augu katalazes darbību nekavē izonikotinskābes hidrazids, lai gan literatūrā ir norādījumi, ka izonikotinskābes hidrazids kavē acidoresistentu bakteriju katalazes darbību (13). Cianetiķskābes hidrazids turpretim kavē arī augstāko augu katalāzi. Pārējie pārbaudītie ciankarbonskābju hidrazīdi darbojas vājāk nekā cianetiķskābes hidrazīds.

Cianetiķskābes hidrazīds kombinācijā ar 2,6-diaminodibenzfurānu uzrāda sinerģisku efektu.

DIBENZFURANA AMINO- UN GUANIDINODERIVATU, IZONIKOTINSKĀBES HIDRAZIDA UN DAŽU CIANKARBONSKĀBJU HIDRAZIDU IETEKME UZ ASINS PEROKSIDAZI.

Peroksidāzes aktivitāti noteica pēc chronometriskās Simakova metodes (21), atrodot indigokarmīna atkrāsošanās laiku ņemtajos paraugos pie pH 4,7. Lietotā indigokarmīna šķīduma koncentrācija bija 1 : 10000.

Iegūtie rezultāti sakopoti 3. tabulā.

Peroksidāzes aktivitāte aprēķināta pēc sekojošas formulas:

$$A = \frac{T_k \cdot 100}{T_A}$$

A — peroksidāzes aktivitāte % attiecībā pret kontroli

T_k — indigokarmīna atkrāsošanās laiks kontrolē (sek.)

T_A — indigokarmīna atkrāsošanās laiks analizē (sek.)

Kā no tabulas redzams 2-aminodibenzfurāna chlorhidrāts un sevišķi 3-oksī-4-aminodibenzfurāna chlorhidrāts kavē peroksidāzes darbību, 2,6-diaminodibenzfurāna chlorhidrāta ietekmi noteikt nevar, jo reakcijas rezultātā rodas kāda intensīvi violeta krāsviela.

Dibenzfurāna guanidina derivāti un arī guanidina grupu saturošais streptomīcīna sulfāts neietekmē peroksidāzes darbību.

Stipri pavājina asins peroksidāzes darbību izonikotinskābes hidrazīds un virkne ciankarbonskābju hidrazīdu, atskaitot cianetiķskābes hidrazīdu.

DAŽU DIBENZFURANA DERIVATU, STREPTOMICINA SULFATA UN IZONIKOTINSKĀBES HIDRAZĪDA IETEKME UZ AUGU DEHIDROGENAŽU DARBĪBU.

Tālāko pētījumu gaitā pārbaudīja arī dažu preparātu ietekmi uz augu dehidrogenažu darbību. Mēģinājumus izdarīja ar glutamīnskābes, alkohola, skudrskābes un ābolskābes dehidrogenažiem.

Dehidrogenažu aktivitāti noteica parastā kārtā pēc Tunberga metodes pie pH 7,5—8, izsekojot metilenzilās atkrāsošanās laiku.

a) Ietekme uz glutamīnskābes dehidrogenāzes darbību.

Glutamīnskābes dehidrogenāzes šķīdumu ieguva ekstrahējot dīdžētas un pēc tam nomizotas Vicia Faba sēklas ar fosfāta buferi (pH 7,5—8). Sēklas vispirms 1/2 stundu berza ar stiklu, pamazām pielejot seškārtīgu daudzumu K_2HPO_4 bufera šķīduma. Šķīdumu pēc tam nocentrifugēja un izlietoja aktivitātes noteikšanai. Kofermenta šķīdumu pagatavoja, aplejot sasmalcinātu raugu ar divkārtīgu daudzumu līdz 100° uzkarstēta ūdens, maisījumu pēc tam vārot dažas minūtes un tad nofiltrējot. Noteikšanu izdarīja parastā Tunberga aparatā. Stobriņa centrālā daļā ielēja 2 ml glutamīnskābes dehidrogenāzes šķīduma un pēc tam pielēja 1 ml 0,05 m vai 0,1 m neitralizēta glutamīnskābes šķīduma, 1 ml kofermenta šķīduma un 1 ml attiecīgās pārbaudāmās vielas šķīduma (analīze) vai 1 ml ūdens (kontrolē), raugoties, lai šķīduma reakcija atbilstu pH 7,5—8. Tunberga stobra sānatzarojumā ielēja 1 ml metilenzilās šķīduma (1 : 10 000). Aparātu pēc tam ievietoja termostatā pie 35—37°, evakuēja līdz apmēram 10 mm, stobru saturu sajauc un novēroja atkrāsošanās laiku.

Rezultāti parādīti 4. tabulā. Dehidrogenāzes aktivitāte aprēķināta pēc sekojošas formulas:

$$A = \frac{T_k \cdot 100}{T_A}$$

A — dehidrogenāzes aktivitāte % attiecībā pret kontroli

T_k — metilenzilās atkrāsošanās laiks kontrolē (minūtēs)

T_A — metilenzilās atkrāsošanās laiks analizē (minūtēs)

Dibenzfurana amino- un guanidinderivatu un izonikotinskābes hidrazīda ietekme uz kviešu, *Triticum vulgare*, katalazes aktivitāti.

Pārbaudītās vielas un to koncentrācija	Paraugs	Attiecīgā momentā konstatētie, reakcija nesadalījušies H ₂ O ₂ daudzumi (ml 0,01nH ₂ O ₂)				Katalazes aktivitāte % (30 min.)
		H ₂ O ₂ daudzums reakc. sākumā	pēc 30 min.	pēc 60 min.	pēc 90 min.	
2-aminodibenzfurana chlorhidrats (I) (1:5000)	Kontrole	20,7	12,8	9,4	7,4	86
	Analīze	20,6	13,8	10,5	8,3	
2,6-diaminodibenzfurana chlorhidrats (II) (1:5000)	Kontrole	21,0	13,9	10,7	8,7	52
	Analīze	21,2	17,5	15,0	13,0	
2-aminotetrahidrodibenzfurana chlorhidrats (III) (1:5000)	Kontrole	20,7	11,7	8,1	6,0	0
	Analīze	20,7	20,8	20,8	20,8	
2-aminotetrahidrodibenzfurana chlorhidrats (III) (1:25000)	Kontrole	20,6	11,7	8,6	6,4	94
	Analīze	20,7	12,3	9,2	7,1	
3-oksi-4-aminodibenzfurana chlorhidrats (IV) (1:5000)	Kontrole	20,4	11,8	9,0	6,9	74
	Analīze	20,6	14,2	11,9	10,7	
2-guanidinodibenzfurana chlorhidrats (V) (1:5000)	Kontrole	20,7	10,6	7,3	5,3	91
	Analīze	20,4	11,2	7,5	5,7	
2-guanidinetetrahidrodibenzfurana chlorhidrats (VI) (1:5000)	Kontrole	20,5	10,5	7,1	5,1	87
	Analīze	20,3	11,6	7,9	5,8	
2,6-aminoguanidinodibenzfurana chlorhidrats (VII) (1:5000)	Kontrole	20,4	11,8	9,0	6,9	95
	Analīze	20,5	12,3	11,0	7,5	
6-brom-2-guanidinodibenzfurana chlorhidrats (1:170 000)	Kontrole	20,5	10,5	7,1	5,1	74
	Analīze	20,5	13,1	9,6	7,2	
Izonikotinskābes hidrazīds (IX) (1:5000)	Kontrole	23,5	15,1	10,6	8,0	112
	Analīze	25,0	15,6	11,0	8,0	
Izonikotinskābes hidrazīds (IX) (1:500)	Kontrole	23,0	12,7	8,4	5,9	94
	Analīze	25,3	15,6	10,3	7,4	

Dažu ciankarbonskābju hidrazīdu un dibenzfurana derivātu ietekme uz miežu, *Hordeum vulgare*, katalazes aktivitāti.

Pārbaudītās vielas un to koncentrācija	Paraugs	Attiecīgā momentā konstatētā reakcija nesadalījušies H ₂ O ₂ daudzumi [ml 0,01nH ₂ O ₂]				Kata a- zes akti- vitate % (30 min.)
		H ₂ O ₂ dau- dzums reak- sākumā	pēc 30 min.	pēc 60 min.	pēc 90 min.	
Cianetiķskābes hidrazīds (X) (1 : 17000)	Kontrole	20,5	12,2	8,9	6,5	78
	Analīze	20,6	14,0	10,9	9,1	
Cianetiķskābes hidrazīds (X) (1 : 34000)	Kontrole	19,2	12,5	8,5	6,1	87
	Analīze	19,3	13,4	9,8	7,9	
2,6-diaminodibenzfurana chlorhidrāts (II) (1 : 17000)	Kontrole	19,5	13,4	9,9	7,7	90
	Analīze	19,5	16,8	13,3	11,3	
Cianetiķskābes hidrazīds (1:34000) + 2,6-diamino- dibenzfurana chlorhid- rats (1:34000)	Kontrole	21,2	14,3	10,9	8,6	98
	Analīze	21,1	14,1	10,0	7,5	
Cianetiķskābes hidrazīds (1:170 000) + 2,6-diamino- dibenzfurana chlorhid- rats (1:170 000)	Kontrole	20,3	12,4	7,8	5,6	90
	Analīze	19,6	12,5	8,9	6,5	
Dimetilciandzintarskābes hidrazīds (XI) (1 : 17000)	Kontrole	21,0	14,5	11,1	8,4	88
	Analīze	21,1	15,3	11,6	9,3	
Ciandzintarskābes hidra- zīds (XIII) (1 : 17000)	Analīze	21,0	15,1	11,6	9,2	89
Fenilcianetiķskābes hidra- zīds (XIV) (1 : 17000)	Kontrole	19,6	12,8	9,6	7,2	96
	Analīze	19,6	13,1	10,2	8,0	
Nitrocianetiķskābes hidra- zīds (XV) (1 : 17000)	Analīze	19,9	13,5	10,2	8,1	94
Nitrocianetiķskābes hidra- zīda kalija sāls (XVI) (1 : 17000)	Analīze	19,8	13,2	10,1	7,9	97
2-aminodibenzfurana chlorhidrāts (I) (1 : 34000)	Kontrole	19,6	12,0	9,0	6,7	93
	Analīze	19,9	12,8	9,7	7,3	
2-aminodibenzfurana chlorhidrāts (1 : 34000) + cianetiķskābes hidra- zīds (1 : 34000)	Analīze	19,4	13,5	10,8	8,8	78

Dibenzfurana derivātu, streptomīcina un dažu karbonskābju hidrazīdu ietekme uz asins peroksidāzes aktivitāti.

Pārbaudītās vielas un to koncentrācija	Indigokarmīna atkrāsošanās laiks sek.		Vidējā peroksidāzes aktivitāte %
	Analīzē T _A	Kontrolē T _K	
2-aminodibenzfurana chlorhidrāts (I), (1:5000)	≈ 360	90—105	<30
2,6-diaminodibenzfurana chlorhidrāts (II) (1:5000)	?	90—105	—
3-oksi-4-aminodibenzfurana chlorhidrāts (IV) (1:5000)	vairāk nekā 1 stunda	90—105	<3
2-guanidinodibenzfurana chlorhidrāts (V) (1:5000)	90—100	90—105	100
2-guanidinotetrahidrodibenzfurana chlorhidrāts (VI) (1:5000)	100—120	90—105	90—100
2,6-aminoguanidinodibenzfurana chlorhidrāts (VII) (1:5000)	90—100	90—105	100
Streptomīcina sulfāts (XVII), (1:5000)	95—115	80—90	80
Izonikotīnskābes hidrazīds (IX) (1:5000)	420—480	80—90	20
Cianetiķskābes hidrazīds (X) (1:27000)	40—50	40—50	100
Ciandzintarskābes hidrazīds (XIII) (1:27000)	≈360	40—50	12
Nitrocianetiķskābes hidrazīds (XV) (1:27000)	≈600	40—50	7
Nitrocianetiķskābes hidrazīda kalija sāls (XVI), (1:27000)	≈1800	40—50	2,5
Fenilcianetiķskābes hidrazīds (XIV) (1:27000)	≈1000	40—50	4,5

Dibenzfurana derivātu, streptomīcina un izonikotīnskābes hidrazīda ietekme uz *Vicia faba* glutamīnskābes dehidrogenāzes darbību.

Pārbaudītās vielas un to koncentrācija	Temperatūra	Metilenzilās atkrāsošanās laiks (minūtēs)		Vidējā dehidrogenāzes aktivitāte %
		analīze T _A	kontrolē T _K	
2,6-diaminodibenzfurana hlorhidrāts (II) (1:1000)	37°	13	9	70 ¹
2-guanidinotetrahidrodibenzfurana hlorhidrāts (VI) (1:1000)	37°	9	9	100 ¹
Streptomīcina sulfāts (XVII) (1:500)	35°	12–14	12–14	100 ²
Izonikotīnskābes hidrazīds (IX) (1:2000)	35°	13–15	12–14	100 ²
Izonikotīnskābes hidrazīds (IX) (1:500)	35°	13–15	12–14	100 ²

¹ 0,05 m glutamīnskābes šķīdums

² 0,1 m glutamīnskābes šķīdums

b) Ietekme uz alkoholdehidrogenāzes darbību

Mēģinājumi izdarīti līdzīgi kā ar glutamīnskābes dehidrogenāzi, tikai dehidrogenāzes iegūtas ne tikai no pupām, bet arī no zirņiem un glutamīnskābes šķīduma vietā ņemts 0,1 m etilspirta šķīdums. Rezultāti sakopoti 5. tabulā.

5. tabula

Dibenzfurana derivātu, streptomīcina un izonikotīnskābes hidrazīda ietekme uz *Vicia faba* un *Pisum sativum* alkoholdehidrogenāzi.

Pārbaudītās vielas un to koncentrācija	Temperatūra	Metilenzilās atkrāsošanās laiks (minūtēs)		Vidējā dehidrogenāzes aktivitāte %	Augs
		analīze T _A	kontrolē T _K		
2,6-diaminodibenzfurana hlorhidrāts (II) (1:500)	35°	15	10	67	<i>Pisum sativum</i>
2-guanidinodibenzfurana hlorhidrāts (V) (1:5000) ¹	35°	12	12	100	<i>Pisum sativum</i>
Streptomīcina sulfāts (XVII) (1:500)	35°	20–22	20–22	100	<i>Vicia faba</i>
Izonikotīnskābes hidrazīds (IX) (1:2000)	35°	20–22	20–22	100	<i>Vicia faba</i>
Izonikotīnskābes hidrazīds (IX) (1:500)	35°	20–22	20–22	100	<i>Vicia faba</i>

¹ 1:500 nešķīst

c) Ietekme uz skudrskābes un ābolskābes dehidrogenāzes darbību

Skudrskābes dehidrogenāzes aktivitāte noteikta diedzētos zirņos kā substrātu lietojot 0,1 m nātrija formiāta šķīdumu, bet ābolskābes dehidrogenāzes aktivitāte noteikta diedzētās pupās kā substrātu lietojot 0,1 m kalija malāta šķīdumu.

Ābolskābes dehidrogenāzes aktivitāti noteica tikai streptomīcīna un izonikotīnskābes hidrazīda klātienē. Neviena no šīm vielām ne nātrija cianīda klātienē ne arī bez tā neietekmēja ābolskābes dehidrogenāzes aktivitāti.

Dažu pārbaudīto vielu ietekme uz skudrskābes dehidrogenāzes aktivitāti parādīta 6. tabulā.

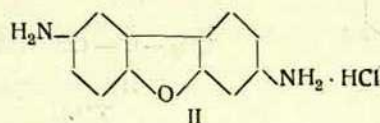
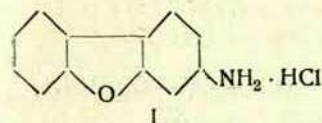
6. tabula

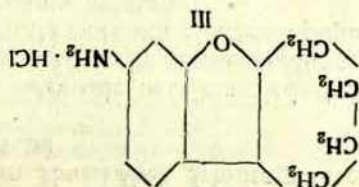
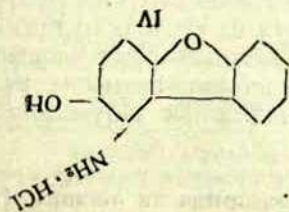
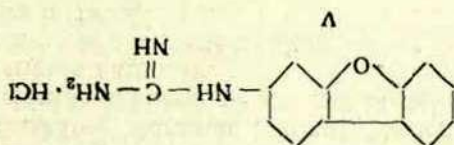
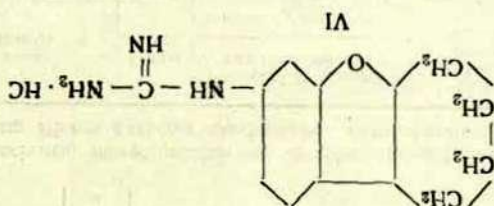
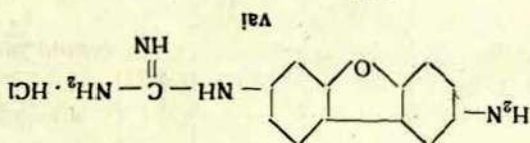
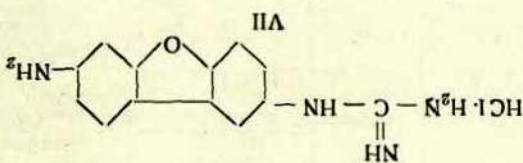
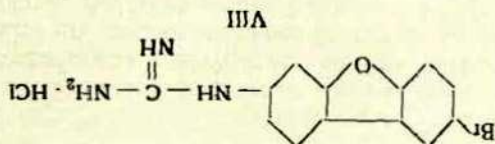
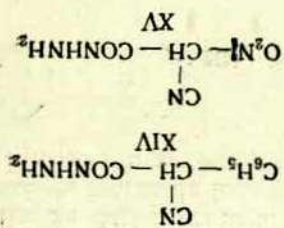
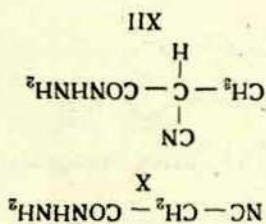
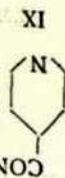
Dibenzfurāna derivātu, streptomīcīna un izonikotīnskābes hidrazīda ietekme uz *Pisum sativum* skudrskābes dehidrogenāzi.

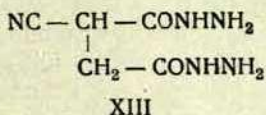
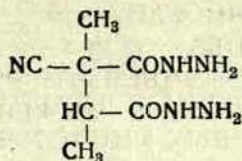
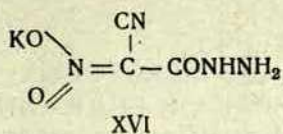
Pārbaudītās vielas un to koncentrācija	Temperatūra	Metilenzilās atkrāsošanas laiks (minūtēs)		Vidējā dehidrogenāzes aktivitāte %	Augš
		analīze T _A	kontrolē T _K		
2,6-diaminodibenzfurāna hlorhidrāts (II) (1 : 500)	35°	13	11	85	<i>Pisum sativum</i>
2-guanīnodibenzfurāna hlorhidrāts (V) (1 : 5000)	35°	11—12	12	100	
Streptomīcīna sulfāts (XVII) (1 : 500)	35°	5,0—5,5	4,5—5,5	100	
Izonikotīnskābes hidrazīds (IX) (1 : 500)	35°	5,0—6,0	4,5—5,5	95—100	
Izonikotīnskābes hidrazīds (IX) (1 : 2000)	35°	5,5—6,0	5—5,5	100	

Kā no tabulām redzams, augstāko augu glutamīnskābes, alkohl- un skudrskābes dehidrogenāžu darbību vāji ietekmē tikai 2,6-diaminodibenzfurāna hlorhidrāts, pārējie pārbaudītie guanīdīna savienojumi un izonikotīnskābes hidrazīds šo dehidrogenāžu darbību neietekmē. Acidoresistentu baktēriju dehidrogenāzes, kā to liecina dati literatūrā, (15) turpretī ir jūtīgas pret izonikotīnskābes hidrazīda iedarbību.

Pārbaudīto savienojumu struktūras formulas:







L I T E R A T U R A

1. A. Marshak, Publ. Health. Repts. 62, 3 (1947). (C. A. 41, 1327, 1947).
2. A. Marshak, G. Barry, L. Craig, Science 106, 394 (1947) (C. A. 42, 890, 1948).
3. C. Barry, L. O. Rourke, Nature 160, 800 (1947) (C. A. 42, 2314, 1948).
4. S. Shibata, Y. Miura, H. Sigimura, Y. Toyozumi, J. Pharm. Soc. Japan 68, 303 (1948) (C. A. 45, 6691, 1951).
5. S. Shibata, S. Natari, Y. Sumi, J. Pharm. Soc. Japan 72, 1333 (C. A. 47, 3923, 1953).
6. М. Н. Шукина и др., ДАН СССР, 84, 981 (1952).
7. N. A. Ofje, W. Seefken, G. Domagk, Z. Naturforsch. 76, 446 (1952) (C. 1953, 551).
8. F. G. Valdekasas, J. A. Salva, P. P. Muset Med. Clin. (Barcelona) 19, (10), 275 (1952) (C, 1953, 6717).
9. J. Klosa. Arch. Pharmazie 287/59, 302 (1954).
10. E. Siviere, Presse med. 62 Nr. 34, 720 (1954).
11. R. Burtner, G. Lehmann, J. Amer. Chem. Soc. 62 527 (1940).
12. Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков, К. С. Бокарев, Химия гербицидов и стимуляторов роста растений (1954).
13. J. Sakai, F. Ito, Kekkaku (Tuberculosis) 29, 237 (1954) (C. A. 48, 12233, 1954).
14. P. Preziosi, Boll. soc. ital. biol. sper. 28, 1286 (1952) (C. A. 48, 753, 1954).
15. M. Yamamoto, Kekkaku (Tuberculosis) 29, 195 (1954) (C. A. 48, 10837, 1954).
16. J. Sakai, Kekkaku (Tuberculosis) 27, 161 (1954) (C. A. 48, 9464, 1954).
17. A. Marshak, J. Harting, J. Celluar Comp. Physiol. 81, 321, (1948) (C. A. 42, 8976, 1948).
18. В. Гринштейнс, Э. Вальштейне, Исследование механизма антибиотического действия усниновой кислоты и структурно ей родственных производных. Учен. зап. Хим. фак., III, 155.
19. Y. Miura, Y. Nakamura, H. Matsudara, C. r. 232, 1710, 1951) (C. A. 45, 9106, 1951).
20. O. Hoffman-Ostenhof, E. Biach, Monatsheft Chem. 76, 319, (1947).
21. П. В. Симаков, Биохим. в. 4 (1945).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИБЕНЗОФУРАНА И ГИДРАЗИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ФЕРМЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

В работе исследовано действие amino- и гуанидинопроизводных дибензфурана, гидразида изоникотиновой кислоты и гидразидов некоторых цианкарбонowych кислот на каталазу, на ряд дегидрогеназ высших растений (на дегидрогеназы глутаминовой, муравьиной и яблочной кислот и на алькогольдегидрогеназу) и на пероксидазу крови.

Активность каталазы ослабляют те производные дибензфурана, в которые введена аминогруппа. Гидрогенирование одного кольца эффект еще усиливает. Гуанидинопроизводные дибензфурана на активность каталазы практически не влияют.

Хлоргидрат 2,6-диамино-дибензфурана немного ослабляют активность исследованных дегидрогеназ, производные же гуанидина на активность этих дегидрогеназ не влияют.

Аминопроизводные дибензфурана, в противоположность его гуанидинопроизводным, понижают также и активность пероксидазы крови.

Гидразид изоникотиновой кислоты на активность каталазы высших растений не влияет. Гидразиды циануксусной кислоты и других цианкарбонowych кислот, напротив, активность каталазы несколько ослабляют.

Гидразид изоникотиновой кислоты и ряд гидразидов цианкарбонowych кислот сильно ослабляют активность пероксидазы крови. Гидразид изоникотиновой кислоты на исследованные дегидрогеназы высших растений не влияет.

Каталаза и дегидрогеназы высших растений во много раз менее чувствительны по отношению к гидразиду изоникотиновой кислоты, чем соответственные ферменты ацидорезистентных бактерий.

В. Гринштейнс, Э. Вальдштейне

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА АНТИБИОТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ УСНИНОВОЙ КИСЛОТЫ И СТРУКТУРНО ЕЙ РОДСТВЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Многие лишайники содержат усниновую кислоту. Исследования последних лет ^{7), 8), 9), 10), 11)} показали, что усниновая кислота относительно сильно действует на микобактерии туберкулеза и что это действие наблюдается также в животном организме. Однако до сих пор в литературе редко встречаются данные о механизме антибиотического действия усниновой и других лишайниковых кислот.¹³⁾

Из работ Винокурова^{1), 2), 3)}, Гураля⁴⁾ и других известно, что некоторые фитонциды высших растений тормозят действие различных ферментов.

Целью этой работы было выяснить, влияет ли усниновая кислота и структурно ей родственные соединения на ферментативные системы подобно фитонцидам высших растений.

В данной работе проверены следующие ферментативные системы.

1. ВЛИЯНИЕ УСНИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА АКТИВНОСТЬ ПЕРОКСИДАЗЫ КРОВИ.

В опытах использовались (+) — усниновая кислота с точкой плавления 197—198°, $[\alpha]_D^{15} = +471^\circ$, которая добывалась из лишайника *Usnea hirta* экстракцией толуолом и последующей многократной перекристаллизацией из толуола.

Влияние усниновой кислоты на активность пероксидазы устанавливалась хронометрическим методом Симачева⁵⁾, определяя в отдельных образцах время обесцвечивания индигокармина.

Образцы содержали 2 мл раствора индигокармина (1 : 1000), 2 мл ацетатного буфера (рН 4,7), 2 мл 1/40 М H_2O_2 , 3 мл разведенной крови человека (1 : 1000) и 2 мл раствора натриевой соли усниновой кислоты (анализ) или 2 мл

воды (контроль). Время от момента приливания H_2O_2 до момента обесцвечивания индигокармина определялось секундомером. Активность пероксидазы А вычислялась по следующей формуле

$$A\% = \frac{T_K \cdot 100}{T_A}$$

T_K — время обесцвечивания индигокармина в контроле в сек.

T_A — время обесцвечивания индигокармина в анализе в сек.

Результаты опытов видны из таблицы 1.

Данные, помещенные в таблице, являются средними из 6—12 опытов.

Таблица 1.

Влияние усниновой кислоты на активность пероксидазы крови.

Концентрация усниновой кислоты М	Время обесцвечивания индигокармина в сек.		Активность пероксидазы %
	анализ T_A	контроль T_K	
$1,6 \cdot 10^{-3}$	55	35	63,6
$1,6 \cdot 10^{-4}$	43	35	81,4
$1,6 \cdot 10^{-5}$	37	35	94,6

Как видно из результатов, усниновая кислота тормозит активность пероксидазы крови.

II. ВЛИЯНИЕ УСНИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛАЗЫ КРОВИ.

Активность катализы характеризовалась путем иодометрического определения количества неразложившейся перекиси водорода через известные промежутки времени. Реакция проводилась при температуре 25° . Каждый образец содержал 10 мл крови (в разведении 1 : 25.000), 15 мл 1/15 М фосфатного буфера (рН 7,0) и 25 мл раствора натриевой соли усниновой кислоты в анализе или 25 мл воды в контроле. Ко всем образцам затем прибавлялось 40 мл 1/40 М H_2O_2 . Через 5, 10, 15, 20, 25 и 30 минут, считая от момента прибавления H_2O_2 , 10 мл смеси пипеткой вливались в 3 мл 10% H_2SO_4 , прибавлялись 10 мл 10% КJ, 3 капли раствора крахмала и неразложившаяся H_2O_2 оттитровывалась 0,071 раствором $Na_2S_2O_3$.

Активность каталазы J вычислялась по следующей формуле.

$$J^0/\% = \frac{S-A}{S-K} \cdot 100$$

S — начальное содержание H₂O₂

K — количество H₂O₂ в контроле

A — количество H₂O₂ в анализе

Результаты опытов показаны в таблице 2.

Таблица 2.

Влияние усниновой кислоты на активность каталазы крови.

Концентрация усниновой кислоты М	Образец	Количество 0,01 Н H ₂ O ₂ в мл, расщепленное каталазой в течение						Средняя активность каталазы %
		5 мин.	10 мин.	15 мин.	20 мин.	25 мин.	30 мин.	
1 · 10 ⁻³	Анализ	2,14	4,92	6,44	7,12	7,66	8,68	94,1
	Контроль	3,00	5,12	6,68	7,68	8,48	9,14	
1 · 10 ⁻⁴	Анализ	1,86	3,90	5,36	6,32	7,16	7,79	95,4
	Контроль	1,96	4,10	6,62	6,61	7,56	8,11	
1 · 10 ⁻⁵	Анализ	1,86	5,66	5,36	6,42	7,32	7,91	96,1
	Контроль	1,96	4,10	5,62	6,61	7,56	8,11	
1 · 10 ⁻⁶	Анализ	3,09	5,14	6,68	7,68	8,40	9,10	100
	Контроль	3,00	5,12	6,68	7,68	8,48	9,14	

Из таблицы видно, что усниновая кислота в концентрации 1 · 10⁻³—1 · 10⁻⁵ М лишь в незначительной степени тормозит активность каталазы.

III. ВЛИЯНИЕ УСНИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА АКТИВНОСТЬ ТИРОЗИНОЗЫ, ЛИПАЗЫ, УРЕАЗЫ.

Метод определения активности тирозиназы по существу не отличается от методики Винокурова.³⁾ Оказалось, что усниновая кислота в концентрациях 1 · 10⁻³—1 · 10⁻⁴ М на активность тирозиназы не влияет. Усниновая кислота в концентрации 1 · 10⁻³—1 · 10⁻⁴ М при рН 4,7 не влияет также на активность липазы клещевины и в концентрации 1 · 10⁻²—1 · 10⁻³ М при рН 8,9 не оказывает влияния на активность панкреатической липазы свиньи.

Активность липазы определялась обычным путем, оттитровывая отщепленное ферментом количество жирных кислот.

Усниновая кислота в концентрации $1,6 \cdot 10^{-2}$ — $1,6 \cdot 10^{-3}$ М не действует на активность уреазы, которая определялась по методу А. Н. Белозерского и Н. И. Проскурякова.⁶⁾

IV. ВЛИЯНИЕ УСНИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА СВЯЗЫВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ФОСФОРА.

Ввиду того, что в литературе имеются указания о том, что усниновая кислота задерживает дробление оплодотворенных яиц морского ежа *Ambacia* и поглощение радиоактивного фосфора (P^{32}), в то же время не влияя на интенсивность их дыхания,¹²⁾ представлялось важным проверить, не тормозит ли усниновая кислота ассимиляцию неорганического фосфора микроорганизмами. Влияние усниновой кислоты на связывание неорганического фосфора проверялось на клетках хлебных дрожжей (*Saccharomyces cerevisiae*), фотометрически определяя исчезновение неорганического фосфора по методу Фиске и Суббароу.

В параллельных опытах устанавливалось количество связанного фосфора в анализе, содержащем усниновую кислоту, и в контрольном образце, где усниновая кислота не содержалась. Реакционная смесь в анализе и в контроле состояла из 4 мл дрожжевой суспензии (0,1 хлебных дрожжей), содержащей неорганический фосфор в виде фосфатного буфера (600—800 μ Р) и 1 мл раствора натриевой соли усниновой кислоты или суспензии усниновой кислоты соответствующей концентрации в анализе или 1 мл воды в контроле. Затем каждый из образцов анализа и контроля помещался в колбочки Пирекс в 100 мл, которые посредством шлифа соединялись с магистральной трубкой. Из этой системы эвакуировался воздух до остаточного давления 30 мм ртутного столба; затем она наполнялась кислородом из газометра до атмосферного давления. Аппарат помещался на 2 часа в термостат при температуре 30°. По истечении этого времени в каждом образце реакция прерывалась прибавлением 1 мл 20% трихлоруксусной кислоты. Раствор затем центрифугировался и в центрифугате определялся неорганический фосфор по методу Фиске и Суббароу. В каждой серии опытов проведен холостой опыт, в котором деятельность дрожжевых клеток прерывалась сразу же после составления смеси, таким образом определяя начальное количество неорганического фосфора.

Предварительные опыты показали, что усниновая кислота в виде суспензии на фосфорилирование не влияет, поэтому в

дальнейших опытах приготавливались растворы натриевой соли усниновой кислоты.

Степень инактивации фосфорилирования в % определялась по следующей формуле.

$$I\% = 100 - \frac{S-A}{S-K} \cdot 100$$

S — начальное количество фосфора в холостом опыте

A — количество фосфора (P) в анализе

K — количество фосфора (P) в контроле.

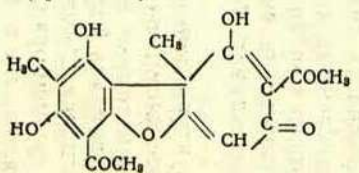
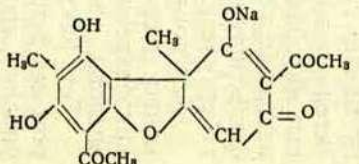
Полученные результаты собраны в таблице 3. В этой таблице показано также влияние некоторых производных усниновой кислоты на связывание неорганического фосфора дрожжевыми клетками и наряду с этим влияние родственного усниновой кислоте дибензофурана и некоторых его производных. Влияние этих соединений проверялось таким же способом, как и влияние усниновой кислоты. Те соединения или их соли, которые растворяются в воде, проверялись в виде истинных растворов, остальные же соединения в виде алкогольных коллоидных растворов. Последние готовились растворением испытуемого вещества в 1 мл спирта и прибавлением 9 мл 8% раствора гуммиарабика. В этих случаях и в контроле вместо 1 мл воды приливалось 1 мл десятикратно 8% раствором гуммиарабика разведенного спирта. В таблице показаны также литературные данные о влиянии соответствующих соединений на микобактерии туберкулеза (таблица № 3).

Как видно из данных таблицы, раствор усниновой кислоты тормозит процесс фосфорилирования клетки; таким же задерживающим образом действует диацетилусниновая кислота и в меньшем мере оксим усниновой кислоты; не влияют усноловая кислота, декарбоксииусниновая кислота, уснетининовая кислота, анирид усниновой кислоты, имид усниновой кислоты. Поскольку можно судить из имеющихся литературных указаний относительно влияния перечисленных соединений на туберкулезные микобактерии, то можно прийти к выводу, что в группе производных усниновой кислоты, те вещества, которые тормозят фосфорилирование, задерживают также рост микобактерий туберкулеза.

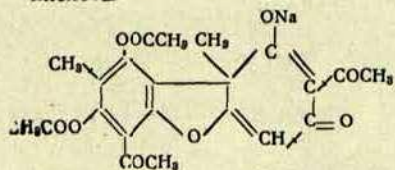
Как показывает структура данных соединений, то одновременное влияние на фосфорилирование и рост туберкулезных микобактерий свойственны только тем производным усниновой кислоты, в которых сохранилась β-трикетонная группировка.

Тот факт, что хлоргидрат 2-аминодибензофурана, в котором нет β-трикетонной группировки, не влияет на фосфорилирование дрожжевой клетки, но в то же время действует на

Влияние усниновой кислоты, дибензофурана и некоторых их производных на способность дрожжевых клеток связывать неорганический фосфор.

Испытуемое вещество и его структура	Исчезновение Р в контроле γ	Исчезновение Р в анализе γ				Инактивация фосфорилирования в %				Влияние испытуемого вещества <i>in vitro</i> на <i>M. tuberculosis</i>
		концентрация испытуемого вещества <i>M</i>				концентрация испытуемого вещества <i>M</i>				
		$1,65 \cdot 10^{-8}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$1,65 \cdot 10^{-5}$	$1,65 \cdot 10^{-6}$	$1,65 \cdot 10^{-8}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$1,65 \cdot 10^{-5}$	$1,65 \cdot 10^{-6}$	
(+) — усниновая кислота (суспензия) 	-166	-166	-165	-166	-166	± 0	± 0	± 0	± 0	
Натриевая соль (+) — усниновой кислоты 	-114	± 0	± 0	-59	-114	100	100	$49,4 \pm 0$		Действует в развед. 1 : 100.000 ⁸)

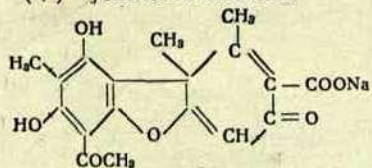
Натриевая соль
(+)-диацетил усниновой
кислоты



—138 ± 0 ± 0 — 96 —137 100 100 31,0 ± 0

Действует
в развед.
1 : 50.000⁸)

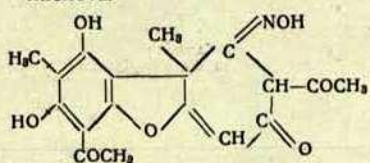
Натриевая соль
(+)-усноловой кислоты



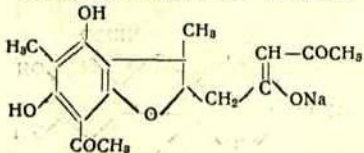
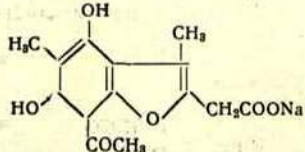
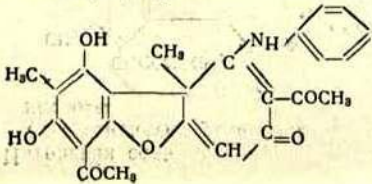
—138 —138 —138 —137 —137 ± 0 ± 0 ± 0 ± 0

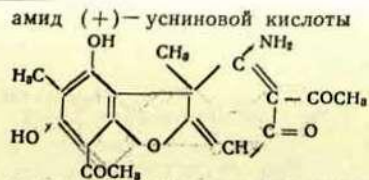
Не действует
в развед.
1 : 50.000⁸)

Оксим (+)-усниновой
кислоты

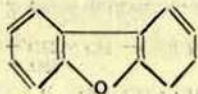


—106 — 30 —186 —196 —196 85 5 ± 0 ± 0

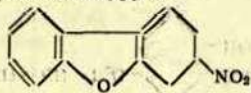
Испытуемое вещество и его структура	Исчезновение Р в контроле Υ	Исчезновение Р в анализе Υ				Инактивация фосфорилирования в %				Влияние испытуемого вещества in vitro на <i>M tuberculosis</i>
		концентрация испытуемого вещества М				концентрация испытуемого вещества М				
		$1,65 \cdot 10^{-8}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$1,65 \cdot 10^{-6}$	$1,65 \cdot 10^{-6}$	$1,65 \cdot 10^{-8}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$1,65 \cdot 10^{-6}$	$1,65 \cdot 10^{-6}$	
Натриевая соль декарбоксииусниновой кислоты 	-126	-126	-126	-127	-126	± 0	± 0	± 0	± 0	Не действует в развед. 1 : 50.000 ⁸)
Натриевая соль уснетиновой кислоты 	-108	-108	-108	-108	-108	± 0	± 0	± 0	± 0	Не действует в развед. 1 : 50.000 ⁸)
анилид (+) — усниновой кислоты 	-114	—	-114	-114	-114	—	± 0	± 0	± 0	



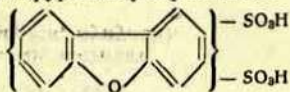
Дибензофуран



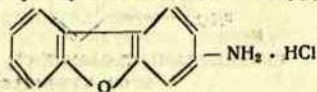
2-нитродибензофуран



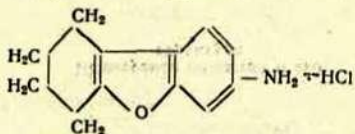
Дибензофурандисульфокислота



Хлоргидрат 2-аминодибензофурана



Хлоргидрат 2-аминотетрагидродибензофурана

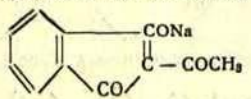
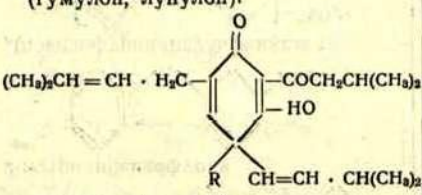
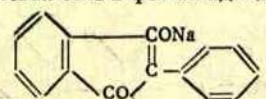


-156	-156	-156	-156	-156	± 0	± 0	± 0	± 0
-114	-114	-115	-114	-	± 0	± 0	± 0	-
-116	-116	-115	-116	-	± 0	± 0	± 0	-
-90	-90	-90	-90	-	± 0	± 0	± 0	-
-75	-75*	-74*	-74 ^b	-	± 0*	± 0*	± 0*	-
-50	-50*	-50*	-51*	-	± 0*	± 0*	± 0*	-

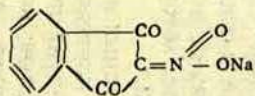
Действует
в развед.
1 : 100.000¹⁷⁾

* Упомянутые вещества слабо растворяются в воде. В первой рубрике концентрации указанные данные относятся к насыщенному раствору, но каждая следующая концентрация в 10 раз меньше чем предыдущая.

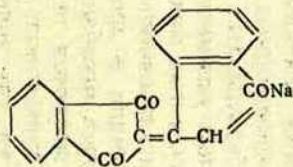
Влияние некоторых β -трикетонов и β -дикетонов на способность дрожжевых клеток связывать неорганический фосфор

Испытуемое вещество и его структура	Исчезновение Р в контроле γ	Исчезновение Р в анализе γ				Инактивация фосфорилирования %				Влияние испытуемого вещества <i>in vitro</i> на <i>M. tuberculosis</i>
		концентрация испытуемого вещества M				концентрация испытуемого вещества M				
		$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	
Натриевая соль 1,3-дикето-2-ацетилиндана 	- 90	-	$\pm 0^*$	-42*	- 90*	-	100*	53,5*	$\pm 0^*$	Действует ¹⁴⁾
Хмельный экстракт (гумулон, лупулон).  гумулон: R = - OH лупулон: R = - CH = CH - CH(CH ₃) ₂	-110	-22**	-	-	-	80**	-	-	-	Действует ¹⁵⁾
Натриевая соль 2-фенилиндандиона-1,3 	-102	-	± 0	-54	-102	-	100	47,0	± 0	

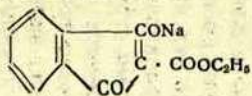
Натриевая соль
2-нитро-индандиона-1,3



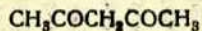
Натриевая соль
биндона



Натриевая соль
этилового эфира индандион-
карбоновой кислоты



Ацетилацетон



- 48	-	± 0	-48	- 50	-	100	±0	±0
- 42	-	-18	-42	- 43	-	42	±0	±0
- 42	-	-42	-42	- 42	-	±0	±0	±0
- 75	-75	-75	-76	- 75	±0	±0	±0	±0

* 1,3-дикето-2-ацетил-индан проверен в концентрациях: $1,65 \cdot 10^{-3}\text{M}$, $1,65 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $1,65 \cdot 10^{-5}\text{M}$.

** Способ изготовления экстракта и концентрацию смотр. в тексте.

микобактерии туберкулеза, приводит к заключению, что действие этого вещества на микобактерии туберкулеза носит другой характер.

Для того, чтобы выяснить, не влияют ли на фосфорилирование также другие соединения, содержащие β -трикетонные, а может быть и β -дикетонные группировки, проверялось еще действие некоторых веществ. Результаты опытов сведены в таблицу 4.

Вместо гумулона и лупулона в наших опытах применен экстракт хмеля, который получался кипячением 6 г сушеного хмеля в бензине в течение 8 часов. Бензиновый экстракт извлекался 20 миллилитрами 2,5%-ого NaOH и нейтрализовался 2,5%-ой серной кислотой.

Как видно из таблицы и другие циклические соединения с дикетонной и трикетонной группировками в молекуле тормозят фосфорилирование дрожжевых клеток; не действует просто построенный алифатический ацетилацетон. По литературным данным 1,3-дикето-2-ацетилиндан¹⁴), гумулон и лупулон¹⁵) тормозят рост туберкулезных микобактерий; действие остальных дикетонов на туберкулезные микобактерии не проверено.

Полученные результаты указывают на возможность, что действие веществ типа β -дикетонов и β -трикетонов на микобактерии туберкулеза основывается на торможении процесса фосфорилирования в клетке. Так как влияние различных веществ на фосфорилирование легко определимо, то эти данные могут иметь свое практическое значение в ориентировочных поисках новых хемотерапевтических противотуберкулезных лечебных средств.

ВЫВОДЫ.

Усниновая кислота препятствует действию пероксидазы, но не влияет на действие каталазы, тирозиназы, липазы и уреазы.

Усниновая кислота сильно препятствует усвоению неорганического фосфора дрожжевыми клетками. Последнее свойство характерно и для таких производных усниновой кислоты, которые тормозят развитие туберкулезных микобактерий, но не характерно для тех производных усниновой кислоты, которые не влияют на развитие туберкулезных микобактерий.

При сравнении структуры исследованных производных и их влияния на процесс фосфорилиции в дрожжевых клетках, а также на развитие туберкулезных микобактерий, следует прийти к выводу, что активными являются те производные, которые содержат группировку β -трикетонов. Правильность этого заключения подтверждает и то, что подобное действие присуще также и другим β -дикетонам и β -трикетонам.

ЛИТЕРАТУРА.

1. С. И. Винокуров, Л. М. Бронз, С. Э. Корсак, Бюлл. Эксп. Биол. и Мед., 23, в. 4, 1947.
2. С. И. Винокуров, Г. С. Гольдфайн, Бюлл. эксп. биол. и мед. 25, в. 2, 1948.
3. С. И. Винокуров, Л. И. Эрлихман, Бюлл. эксп. биол. и мед., 30, в. 3, 1950.
4. Л. Л. Гураль, Бюлл. эксп. биол. и Мед. 30, в 1, 1950.
5. П. В. Симаков, Биох., в 4, 1945.
6. А. Н. Белозерский, Н. И. Проскуряков, Практическое руководство по биохимии растений, 1951.
7. В. Гринштейнс. Рукопись.
8. А. Marshak, G. Barry, L. Craig, Science 106, 394, 1947 (С. А. 42, 890, 1948)
9. А. Marshak, Publ. Health Repts 62, 3, 1947. (С. А. 41, 1327, 1947).
10. R. Pātiälä, J. Pātiälä, S. Svitola, P. Heilala, Suomen Kemistilehti 21A, 217, 1948 (С. А. 43, 9267, 1949).
11. J. Klosa, Die Pharmazie 6, 289, 1950.
12. A. Marshak, J. Harting. J. Cellular Comp. Physiol. 81, 321, 1948 (С. А. 42, 8976, 1948).
13. K. Johnson, G. Feldott, H. Lardy, Arch. Biochem. 28, 3, 317, 1950 (Антибиотики 4 (XXIV), 101, 1951).
14. С. Hassal, Experientia, 6, 12, 462, 1951 (Антибиотики 5 (XXV), 92, 1951).
15. J. Lewis и др., J. Clin. Investig., 28, 916, 1949.
16. Y. Chin и др., J. Clin. Investig., 28, 909, 1949.
17. Y. Chin и др., Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 70, 158, 1949 (Антибиотики 5 (XXV), 38, 1951).
17. С. Barry, L. O. Rourke, Nature 160, 800, 1947 (С. А. 42, 2314, 1948). 1948)

Ю. Я. Эйдук, О. С. Максимова, П. Г. Пауки

ТИТАНОВЫЕ ЭМАЛИ ПО ЧУГУНУ

В последние 8—10 лет очень широко для эмалирования применяются эмали, содержащие в качестве глушителя двуокись титана. [1] Эти эмали обладают хорошей заглушенностью, блеском, химической и термической стойкостью.

Проведено большое количество исследовательских работ по покрытию титановыми эмалями стали [2], но почти совершенно не исследовались условия эмалирования титановыми эмалями чугуна. Поэтому кафедрой технологии силикатов Латвийского Гос. университета была проведена работа по изысканию составов титановых эмалей по чугуну, имеющих невысокую температуру обжига, не выше 800°, применительно к условиям завода «Ригас Сарканайс металистс».

МЕТОДИКА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОПЫТНЫХ ФРИТТ И ЭМАЛЕЙ

Сырьевые материалы измельчались и просеивались через соответствующие сита. Компоненты шихты взвешивались на технических весах (с точностью до 0,05 г) в соответствии с рецептом. Отвешенные компоненты тщательно перемешивались. На каждую опытную плавку приготовлялось около 1 кг шихты.

Для испытаний в заводских условиях на каждую новую фритту приготовлялось 5 кг шихты.

Шихта перемешивалась в алюминиевом сосуде и пропускалась через сито 36 отв/см².

Варка фритты проводилась в шамотных или фарфоровых тиглях в газовой печи. Температура варки 1150—1250°. Готовность эмали определялась вытягиванием нити.

Помол гранул проводился в фарфоровой шаровой мельнице до остатка на сите 4900 отв/см² 5—10%.

Для лабораторных исследований фритта измельчалась сухим способом без мельничных добавок. Для заводских испытаний фритта измельчалась мокрым способом с мельничными добавками.

Чугун, предназначенный для эмалирования, должен обладать определенным химическим составом, плотным мелкозернистым строением.^[3] Для того, чтобы эмалевый слой прочно держался на изделиях, их поверхность перед эмалированием тщательно очищалась. В лабораторных условиях очистка производилась вручную при помощи стальных щеток и наждаков. На заводах очистка чугунных изделий перед эмалированием производится при помощи пескоструйных или дробеструйных аппаратов.^[4] К сожалению свойства чугуна завода «Ригас Сарканайс металистс» очень сильно колеблются в зависимости от условий плавки, при этом часто не соответствуя требованиям.

МЕТОДЫ ПРОВЕРКИ КАЧЕСТВА ЭМАЛИ

а) Определение температуры обжига и спекания.

Небольшие кусочки чугуна (размером $\approx 1 \text{ см} \times 1 \text{ см}$) с нанесенной эмалью вставлялись в градиентную печь так, чтобы вдоль их ряда наблюдался определенный перепад температур.

Максимальная температура в печи — 1000° , наименьшая — 500° . В градиентной печи образцы выдерживались 10—15 мин. После извлечения образцов из градиентной печи, визуально устанавливались температура спекания и появления блеска, а также зона кристаллизации и зона оптимального обжига.

б) Пробное эмалирование чугунных пластинок размером $4 \times 4 \text{ см}$. Пробное эмалирование небольших пластинок дает возможность визуально судить о легкоплавкости, о заглушенности, о сцеплении с грунтом, о совпадении коэффициента расширения эмали и чугуна и т. д. Следовательно, по пробному эмалированию небольших чугунных пластинок можно ориентировочно судить о пригодности той или иной эмали.

в) Определение некоторых физико-химических свойств. Эмалевые поверхности, которые при внешнем осмотре были признаны пригодными, исследовались более подробно, при чем у них определялись:

- 1) степень белизны и блеска на универсальном фотометре Пульфриха и специальным прибором с фотоэлементом;
- 2) химическая устойчивость методом порошка^[6] и поверхностным методом^[4];
- 3) коэффициент термического расширения^[4];
- 4) термическая стойкость^[4].

Состав шихт на 100 весовых частей фритты

№№ п./п.	№№ составов Компоненты (сырье)	Заводская эмаль	Р-1	Р-3	III-1	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	Песок	27,90	48,2	50,1	45,3	50	45,0	50,0	50,0	44,66	44,7	33,64
2	Пегматит	32,50	—	—	—	—	—	—	—	15,97	12,3	33,64
3	Бура	10,45	28,0	21,6	34,3	21,6	15,0	20,0	20,0	—	—	—
4	Сода	18,60	5,86	5,98	—	5,0	—	5,0	5,0	30,04	21,5	21,32
5	Селитра натриевая	4,07	10,7	12,26	11,4	12,2	12,0	12,0	12,0	3,12	3,3	2,80
6	Поташ	2,91	—	—	—	—	6,0	—	—	—	—	—
7	Мел	—	—	—	—	—	5,0	—	—	6,06	—	6,30
8	Криолит	13,95	12	12,4	11,9	—	14,0	10,0	10,0	—	10,3	—
9	Плавленый шпат	5,81	—	—	—	—	—	—	—	4,65	3,6	4,82
10	Кремнефтористый натрий	—	—	—	—	12,3	6,0	4,0	4,0	—	5,0	—
11	Двуокись титана	—	17,3	17,8	17,5	17,8	15,0	15,0	15,0	—	—	—
12	Титановый пламень	—	—	—	—	—	—	—	—	10,45	11,1	10,90
13	Карбонат цинка	—	5,26	6,1	—	—	5,0	—	5,0	—	—	—
14	Карбонат магния	—	3,3	—	2,2	—	—	—	—	—	—	—
15	Карбонат стронция	—	—	—	—	—	—	10,0	10,0	—	4,0	—
16	Окись цинка	—	—	—	1,9	4,0	—	—	—	—	—	—
17	Окись магния	—	—	—	—	—	3,0	—	—	—	1,8	—
18	Фосфат натрия	—	—	—	—	—	5,0	—	—	—	—	—

Химический состав фритт покровных эмалей

№№ п./п.	Обозначение составов		Заводская эмаль	Р-1	Р-3	III-1	I	II	III	IV	V	VI	VII
	Состав												
1	SiO ₂	50,59	48,1	48,5	45,7	48,5	41,4	47,96	46,45	62,74	55,0	61,34	
2	Na ₂ O	16,02	10,3	10,7	9,9	10,7	7,64	10,35	9,97	20,43	15,0	18,89	
3	K ₂ O	3,16	—	—	—	—	3,80	—	—	0,62	0,47	1,15	
4	ZnO	—	3,4	—	1,9	3,9	3,05	—	3,05	—	—	—	
5	SrO	—	—	—	—	—	—	6,10	5,95	—	2,56	—	
6	MgO	1,10	1,3	—	0,9	—	2,80	—	—	0,06	1,82	0,52	
7	CaO	0,58	—	—	—	—	1,67	—	—	3,84	—	3,80	
8	B ₂ O ₃	3,74	7,7	7,7	12,5	7,7	5,10	7,05	6,87	—	—	—	
9	Al ₂ O ₃	5,65	—	—	—	—	0,42	0,48	0,47	3,24	2,08	5,19	
10	Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	0,02	—	—	
11	TiO ₂	—	17,3	17,3	17,3	17,3	13,94	14,55	14,08	4,25	4,85	4,29	
12	CaF ₂	5,61	—	—	—	—	—	—	—	4,80	3,64	4,82	
13	Na ₃ AlF ₆	13,55	11,9	11,6	11,9	—	13,00	9,65	9,40	—	9,83	—	
14	Na ₂ SiF ₆	—	—	—	—	11,9	5,60	3,86	3,76	—	4,75	—	
15	P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	1,58	—	—	—	—	—	

СОСТАВЫ ШИХТ И ФРИТТ ИССЛЕДОВАННЫХ ЭМАЛЕЙ

За основу были взяты составы титановых эмалей, дающие хорошие результаты по стали, и подобраны новые составы.

Составы шихт указаны в таблице 1.

Химический состав фритт указан в таблице 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Составы Р-1, Р-3 и Ш-1 (таблицы 1 и 2) были разработаны кафедрой стекла Ленинградского технологического института им. Ленсовета, как сверхзаглушенные эмали по стали. [7] При нанесении этих эмалей на чугун наблюдался хороший разлив, сильная глушенность (степень белизны 72—73%), но имелась сильная корожина (волнообразные складки в эмалевом слое). Появление корожины в данном случае можно объяснить более толстым слоем эмали по чугуну, по сравнению со слоем эмали по стали, где корожина не наблюдалась.

Эмали Р-1 и Ш-1 требуют температуру обжига выше 800°, поэтому в дальнейших исследованиях от этих эмалей пришлось отказаться. Были разработаны новые составы I, II, III, IV, в которых дорогостоящий криолит был полностью (состав I) или частично заменен на дешевый кремнефтористый натрий и снижено содержание V_2O_5 .

Пробное покрытие чугуна эмалями этих составов показало, что у эмали I корожина не уменьшилась.

На эмалях состава II, III и IV корожина значительно уменьшилась, но ухудшилось глушение.

Имеются указания [8], что незначительные добавки в шликер эмали перед нанесением на металл NH_4Cl , Na_2S , $NaNO_2$, $NaCl$ способствуют предотвращению корожины.

Из большого количества опытов удалось установить, что наилучшие результаты (корожина полностью отсутствует) получают при введении в фритту состава Р-3 при помеле $NaNO_2$ в количестве до 1% от веса фритты.

Шликером эмали состава Р-3 с мельничными добавками 1,5% бентонита и 1% $NaNO_2$ были покрыты пластинки и заводские чугунные изделия и обожжены в заводских условиях. В результате получились изделия с эмалированной поверхностью, превосходящей по белизне, блеску и химическим свойствам эмаль, применяемую на заводе «Ригас Сарканайс металистс» (таблица 4).

Учитывая, что бура является дефицитным материалом, а эмаль состава Р-3, содержит $\approx 8\%$ B_2O_3 , были поставлены работы по изысканию безборных титановых эмалей по чугуну.

В качестве заменителя B_2O_3 был взят титановый пламень. [9] Был исследован состав VI, содержащий титановый пламень, указанный в литературе. [10]

Указанная эмаль имела хорошую заглушенность, но оказалась тугоплавкой, темп. обжига выше 800° .

Используя литературные данные [10] была подобрана фритта состава V. Эта эмаль оказалась очень легкоплавкой, хорошо сцепляющейся с грунтом, обладающей хорошим блеском, но очень слабо заглушенной. Как известно, в титановые эмали TiO_2 вводится в шихту перед фриттованием. Глушение наступает при обжиге за счет кристаллизации TiO_2 . [1]

Так как состав V имеет большое количество щелочных окислов, то введение TiO_2 в шихту до 15% не привело к заглушенности эмали из-за большой растворимости TiO_2 в данном составе. [2] При введении TiO_2 в качестве мельничной добавки, был получен положительный результат.

Было найдено, что введение TiO_2 при помоле в количестве $12-15\%$ от веса фритты, позволяет получить очень хорошую заглушенность эмали состава V (степень белизны $75-80\%$). Хорошая заглушенность в этом случае объясняется тем, что TiO_2 не успевала значительно раствориться за время обжига. Эмаль состава V с добавками при помоле $12-15\%$ TiO_2 *) и $1,5\%$ бентонита была проверена в заводских условиях. Все заводские изделия, покрытые свежеприготовленным шликером, отмечались отличной белизной и по всем другим свойствам отвечали требованиям ГОСТ'а.

При покрытии изделий шликером, хранившимся в течение нескольких суток, появился порок — корожина, что можно объяснить большой выщелачиваемостью фритты. Последнее подтверждается низкой химической устойчивостью фритты состава V.

Определение химической устойчивости фритты состава V показало, что данный состав относится к — 4 гидrolитическому классу. Для повышения химической устойчивости фритты V, было увеличено в ее составе содержание Al_2O_3 . Новый состав обозначен VII. Фритта состава VII, обладая всеми положительными свойствами фритты V, имеет значительно более высокую химическую устойчивость (таблица 3).

*) Применялась техническая двуокись титана белого цвета.

Таблица 3.

Химическая устойчивость фритт по порошковому методу
института стекла (6)

№№ п./п.	Наименование фритты	Мл 0,01 н. НС ₁	Мг Na ₂ O	Гидролити- ческий класс
1	Фритта заводская . . .	0,305	0,094	I
2	Фритта состава V . . .	4,93	1,53	IV
3	Фритта состава VII . . .	1,22	0,38	III

Введение 12—15% TiO₂ при помоле фритт V и VII значительно повышает их химическую устойчивость.

Свойства титановых эмалей составов V, VII и P-3 приведены в таблице 4.

Таблица 4.

№№ п./п.	Наименование эмали	Заводская эмаль	Эмаль состава V	Эмаль состава VII	Эмаль состава P = 3
	Свойства				
1	Оптимальный интервал обжига в град. С . . .	730—810	710—780	710—780	675—890
2	Степень белизны в % . . .	50—60	30	80	70
3	Время появления мато- вого пятна при обра- ботке 4% CH ₃ COOH в мин. (4)	1	30	30	80

Из таблицы 4 следует, что титановые эмали значительно превосходят эмаль, применяемую на заводе «Ригас Сарканайс металлистс» по белизне и химической стойкости.

По термостойкости и механическим свойствам эмали V, VII и P-3 соответствуют техническим условиям, применяемым на заводе. Кроме описанных белых эмалей были получены цветные эмали. В качестве основы для получения цветных эмалей была взята фритта состава V. Прибавлением к ней при помоле 2—5% различных красителей Дулевского завода, а также 2—5% Cr₂O₃ и CoO были получены эмали различных ярких цветов.

ВЫВОДЫ.

1. Для получения качественного покрытия при эмалировании чугуна титановой сверхзаглушенной эмалью P-3, необходимо применять в качестве мельничной добавки 1% NaNO₂ и 1,5% бентонита.

2. Высококачественная безборная заглушенная титановая эмаль получена добавлением при помолу к фритте состава VII 12—15% TiO_2 и 1,5% бентонита.

3. Применяя титановый плавень, разработана легкоплавкая безборная фритта, на основе которой можно получить цветные эмали с различными яркими цветами.

ЛИТЕРАТУРА.

1. *A. Petzold, Email, Berlin, 1955. 385.*
2. *Е. А. Антонова, В. В. Варгин и др., Титановые эмали, Информационно-технический листок, Л., 1952.*
3. *И. Н. Юкалов, Литейное производство, 2, 1955.*
4. *В. Я. Локшин, Технология эмалирования металлических изделий, М., 1955.*
5. *R. Märker, Silikattechnik, Nr. 9, 411—415, 1952.*
6. *В. И. Панасюк, Химический контроль производства стекла, М., 1952, 271—273.*
7. *В. В. Варгин и В. Я. Сендерович, ДАН 84, № 2, 1213, 1952.*
8. *L. A. Lange, Chem. Zbl. 563, 1941.*
9. *W. Heimsoeth, Sprechsaal, 73, 129, 1940.*
10. *L. Stuckert, Die Emailfabrikation, Berlin, 1941. 161.*

J. Eiduks un E. Vitiņš

MĀLI DRENU CAURULĒM UN TO APDEDZINĀŠANĀS PAKĀPE

(Iepriekšējs ziņojums)

Sakarā ar KP 20 Kongresa direktīvām, Padomju Latvijā tuvākajos gados ir jāsarāžo vairāki simti miljoni drenu cauruļu. Lai tām būtu skābes un sala izturība, t. i. ilgs mūžs, tad ir jāizvēlas vispiemērotākie māli un arī pareiza apdedzināšanas temperatūra. Kāda sastāva māli tad ir piemēroti drenu cauruļu izgatavošanai un kādā temperatūrā caurules apdedzināmas?

Par šo jautājumu literatūrā ļoti maz norādījumu [1, 2]. Lai rastu pareizu atbildi uz uzstādīto jautājumu, tad veikti zemāk aprakstītie pētījumi.

No Latvijas PSR dažādiem māliem pētījumiem izvēlēti 4 mālu tipi ar aptuveni līdzīgu granulometrisko sastāvu un plastiskām īpašībām, piemērotām drenu cauruļu izgatavošanai ar vai bez 10—15% smilts piedevām (1. un 2. paraugam).

Izvēlētiem māliem noteica granulometrisko un ķīmisko sastāvu, svarīgākās keramiskās īpašības un skābes izturību pēc parastām metodēm.

1. tabula

Mālu granulometriskais sastāvs %

Apzi- mējums	Mālu tips un tā apraksts	*Smiltis $\phi >$ 0,05 mm	Putekļi $\phi_{0,05} -$ $-0,005$ mm	Mālu daļiņas $\phi >$ 0,005 mm
1.	Kvartārās sistēmas izskalots māls no Aizputes rajona Lažas atradnes	8,2	41,0	50,8
2.	Kvartārās sistēmas karbonātu bagāts māls no Kuldīgas Kalteķiem	11,1	35,8	53,1
3.	Devona sistēmas «e» svītas māls, praktiski bez karbonātiem, no Balvu rajona	24,4	25,6	50,0
4.	Devona sistēmas «a ₂ » svītas māls, praktiski bez karbonātiem	16,4	39,8	43,8

Mālu ķīmiskais sastāvs %
(norādītas svarīgākās sastāvdaļas)

Apzīmējums	CO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ²⁺ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O + Na ₂ O
1	2,3	59,7	14,5	7,7	3,2	3,1	4,4
2	8,6	50,5	12,7	6,3	9,4	4,9	2,8
3	0,9	61,6	14,3	9,1	1,5	2,9	4,5
4	0,5	64,8	14,9	4,4	1,1	1,9	4,2

Dažādās temperatūrās apdedzinātu mālu sarukums un ūdens uzsūkšanas spēja

Apzīmējums	Apdedzināšanas sarukums				Ūdens uzsūkšanas spēja			
	900°	1000°	1050°	1100°	900°	1000°	1050°	1100°
1	1,1	2,1	5,0	7,3	10,9	10,4	4,0	0,1
2	0,6	0,9	1,2	1,8	16,6	16,3	14,5	10,0
3	1,6	3,8	6,0	7,8	13,4	10,7	7,8	2,2
4	0,5	2,7	4,2	6,3	13,8	9,1	7,7	3,3

Dažādās temperatūrās apdedzinātu mālu tilpuma svars un lieces pretestība

Apzīmējums	Tilpuma svars				Lieces pretestība kg/cm ²			
	900°	1000°	1050°	1100°	900°	1000°	1050°	1100°
1	1,92	1,94	2,19	2,32	131	143	162	175
2	1,73	1,75	1,84	2,05	118	123	139	145
3	1,92	2,04	2,17	2,25	88	98	121	130
4	1,86	2,03	2,09	2,25	101	123	186	226

Skābes izturību vispirms noteica apdedzinātiem un tā sasmalcinātiem māliem, ka tie pilnīgi izbira caur sietu 10000 acis/cm², tad, paraugiem prizmu veidā (tilpums ≈ 10 cm³), vārot 1 stundu 10% sālsskābē.

Iegūtie rezultāti sakopoti 1.—6. tabulā.

10% sālsskābē izšķīdušo vielu daudzums % no pulverveida parauga

Apzīmējums	Apdedzināšanas temperatūra		
	900°	1000°	1100°
1	15,4	15,5	14,0
2	40,4	38,0	34,7
3	8,0	3,7	2,9
4	11,7	4,2	4,0

10% sālsskābē izšķīdušo vielu daudzums gramos prizmām,
izsakot uz 100 cm² virsmas laukuma

Apzīmējums	Apdedzināšanas temperatūra		
	900°	1000°	1100°
1	0,61	0,44	0,19
2	2,04	2,00	1,38
3	0,27	0,09	0,07
4	0,29	0,08	0,07

5. un 6. tabulas rezultāti norāda, ka apdedzināto un sasmalcināto kvartaro mālu drumstalu skābes izturība maz atkarīga no apdedzināšanas temperatūras 900—1100°C intervalā.

Izpētītiem devona māliem skābes izturība ar apdedzināšanas temperatūras paaugstināšanu ievērojami pieaug (2—4 reizes).

Salīdzinot visu izpētīto mālu īpašības redzams, ka liela ietekme ir lietotai izejvielai. Udens uzsūkšanas spēja 1000°C apdedzinātiem māla paraugiem pārāk neatšķiras (mazāk kā 1,6 reizes), bet skābes izturība 3. un 4. paraugam apm. 5 reizes lielāka nekā 1. paraugam un 25 reizes lielāka kā otram, t. i. karbonātu bagātam mālam.

Iegūtie rezultāti norāda, ka izturīgu drenu cauruļu ražošanai ieteicams lietot mālus (pareizāki — veidojamās masas) ar CO₂ saturu mazāku par 4%; apdedzinātas drumstalas ūdens uzsūkšanas spēja ieteicama ne lielāka par 15%, bet drošāk 12%.

Kvartaro mālu drumstalas materiāla skābes izturība ar apdedzināšanas temperatūras paaugstināšanu gan pieaug, bet nesasniedz devona mālu skābes izturību.

Ņemot vērā, ka devona mālu drumstalas smalkā veidā skābes izturība ar apdedzināšanas temperatūras paaugstināšanos strauji palielinās, drenu caurules no tiem būtu apdedzināmas ne zemāk par 1000°C.

Turpmāk ar plašākiem pētījumiem būtu jānoskaidro, vai šajā darbā iegūtās atziņas attiecinamas uz visiem vietējiem devona un kvartariem māliem, un kādus apstākļus ievērojot ražošanā būtu iespējams iegūt labas kvalitātes drenu caurules arī no karbonātiem bagātiem māliem.

SECINAJUMI

1. Drenu cauruļu ražošanai ieteicami karbonātu nesaturoši, vai ar nelielu karbonātu saturu (orientējoši CO₂>4%) māli, pie kam priekšroka dodama devona māliem.

2. Ieteicams cauruļu apdedzināšanu izdarīt tādā temperatūrā, kurā apdedzinot izstrādājumu ūdens uzsūkšanas spēja ir mazāka par 15, vai labāk 12% — t. i., ne zemāka par 1000°C.

L I T E R A T U R A

1. V. Pinkl, Die Herstellung der Dränröhren und ihre Anwendung.
2. P. Maack, Ziegelindustrie 8, 510, 1955.

Ю. Я. Эйдук и Э. Витинь

ГЛИНЫ ДЛЯ ГОНЧАРНЫХ ТРУБ И СТЕПЕНЬ ИХ ОБЖИГА

Вопрос о свойствах глин, пригодных для производства гончарных труб, мало исследован. В связи с большим размахом производства этих труб в Латвийской ССР была сделана попытка выяснить, какие виды глин являются наилучшими для этой цели и при какой минимальной температуре необходимо проводить обжиг гончарных труб.

Исследованию в лабораторных условиях подвергались 2 образца четвертичных глин с различным содержанием (5 и 19%) карбонатов кальция и магния и два образца бескарбонатных девонских глин. У последних глин были определены химический и гранулометрический составы, важнейшие керамические свойства и кислотостойкость в отношении к 10% соляной кислоте при 1-часовом кипячении как черепка, так и порошкообразной обожженной глины.

На базе полученных данных выяснилось, что изделия из глин с небольшим содержанием карбонатов, особенно из девонских, являются наиболее кислотостойчивыми.

Для получения достаточно кислотостойчивого черепка гончарные трубы должны иметь водопоглощение <15% и должны быть обожжены не ниже 1000°C.

Э. Ж. Фрейденфельд

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ДОБАВОК НА ПОМОЛ И СВОЙСТВА РОМАНЦЕМЕНТА

В последние годы для улучшения свойств вяжущих веществ широко применяются поверхностно-активные органические и неорганические добавки.

Теоретические основы применения этих добавок были разработаны в трудах академика Ребиндера. [1]

Обобщение результатов работ по применению поверхностно-активных добавок в технологии вяжущих веществ можно найти в монографиях Бутта и Берковича [2], Сорокера [3] и ряда других исследователей.

Большинство работ посвящено вопросу влияния добавок на свойства портландцемента.

Некоторые работы в этой области в отношении романцемента были проведены Гофманом [4], при исследовании влияния добавки гипса и сульфитно-спиртовой барды на свойства романцемента. Эти работы показали, что введение 8% добавки гипса при помолке клинкера позволяет значительно улучшить качество романцемента и повысить марку цемента до «150».

В настоящей работе, выполненной на кафедре технологии силикатов Химического факультета ЛГУ в 1954 г.*), исследовалось влияние как неорганических, так и органических добавок на помол клинкера и на свойства романцемента.

Из неорганических добавок были взяты гипс Сауриешского месторождения, полугидрат, суперфосфат Рижского завода, а в качестве органических — сульфитно-спиртовая барда в виде термополимера (КБТ), технический лигнин Ленинградского гидролизного завода и олеиновая кислота.

Использовался романцементный клинкер Слокского завода. Температура обжига около 900°C.

*) Экспериментальная часть работы выполнена дипломанткой А. Медне.

Химический состав полученной средней пробы клинкера следующий (%):

ППК	10,20
CaO	40,26
MgO	27,43
SiO ₂	13,56
Al ₂ O ₃	6,14
Fe ₂ O ₃	1,92
нераств. остат.	1,98
Сумма	101,49

Данные рационального анализа показали, что продукт содержит 10,2% SiO₂ растворимого в соляной кислоте и 3,36% SiO₂ растворимого при сплавлении с содой.

Содержание CO₂ — 9,03% и свободной извести 3,85%.

Полученный романцементный клинкер был предварительно раздроблен на бегунах до прохождения сквозь сито 4 отв/см².

Далее продукт орошался 2% воды и подвергался вылеживанию для гашения свободной извести в течение нескольких дней, после чего помещался в закрытый сосуд.

Помол производился в лабораторной фарфоровой шаровой мельнице (φ21см; 58 об/мин.; наполнение шарами 5 кг; наполнение материалом 1,5 кг). Время помола — 3,5 часа. Условия помола во всех случаях были строго одинаковы.

Ситовой анализ был проведен просеивая 50 г цемента в течение 20 мин. через колонну сит, состоящую из следующих сит (см. табл. 1).

Таблица 1.

Колонна сит

Номер сита	Размер отверстия в мм	Отв./см ²
6	3,36	5,3
12	1,68	16,0
20	0,84	64,0
30	0,59	121,0
40	0,42	225,0
50	0,297	400,0
70	0,210	841,0
100	0,149	1600,0
140	0,105	3136,0
200	0,074	6241,0

Рассматривая результаты исследования, помещенные в графиках 1 и 2, а также в табл. 2, можно сделать следующие заключения:

Данный образец клинкера после орошения водою не был выдержан достаточно долгое время для гашения свободной извести, в связи с чем, как эталонный образец, а также все остальные образцы с добавками не выдержали испытания на равномерность изменения объема.

а) Добавка гипса благоприятно влияет на процесс помола романцементного клинкера.

Остаток на сите № 70 уменьшается максимально на $\approx 9\%$, а на сите № 200 $\approx 10,2\%$.

Оптимальная добавка гипса при помоле 5%. При дальнейшем увеличении количества гипса, помол не улучшается. Влияние добавки гипса на помол романцементного клинкера можно объяснить тем обстоятельством, что гипс уменьшает слипание частиц цемента и прилипание их к шарам и к стенкам мельницы.

Аналогично влияет гипс на помол портландцемента, что установлено было работами Бутта и Берковича [2].

Добавка гипса уменьшает водопотребность, удлиняет время схватывания и увеличивает механическую прочность образцов. Увеличение механической прочности Гофман [4] объясняет тем, что гипс активизирует окись магния, образуя соединения с гидратом окиси магния.

Оптимальная добавка гипса, в данном случае 5%, определяется количеством свободной окиси магния.

б) Добавка полугидрата благоприятно воздействует на процесс помола. Остаток на сите № 70 уменьшается на 11,8%, а на сите № 200 на 16,2%.

Полугидрат при помоле связывает адсорбционную влагу цемента и тем самым предотвращает его прилипание к шарам, а также действует как диспергирующая добавка.

Добавка полугидрата уменьшает водопотребность, удлиняет в небольшой степени сроки схватывания и повышает механическую прочность.

в) Добавка суперфосфата благоприятно воздействует на помол клинкера.

Наименьший остаток на сите № 70 дает добавка 2% суперфосфата, а на сите № 200 минимальный остаток получается при добавке 0,5% суперфосфата.

Наблюдается некоторое возрастание механической прочности, однако сокращаются сроки схватывания с увеличением добавки суперфосфата.

г) Добавка сульфитно-спиртовой барды (сб) — улучшает помол романцементного клинкера. Оптимальная добавка 0,5% дает уменьшение остатка на сите № 70 на 10,9%, а на сите № 200 на 13,9%.

Физико-механические свойства образцов романцементного

Определяемое свойство	Добавка гипса в %				Добавка полугидрата в %		Добавка супер	
	0	5,0	8,0	10,0	1,0	2,0	0,5	1,0
	1	2	3	4	5	6	7	8
Нормальная густота теста в мг/100 г	45,5	41,0	40,2	40	42,0	41,0	44,0	43,0
Время схватывания:								
начало	12'5"	12'20"	18'40"	32'40"	11'20"	20'15"	8'30"	10'20"
конец	17'50"	19'5"	48'	130'	15'	27'	15'	18'
Равномерность изменения объема	Образцы не выдерживают испытания							
Сопrotивление на изгиб через 7 дней (кг/см ²)*	12,3	37,1	26,3	25,9	23,4	31,1	19,5	37,9
Сопrotивление на изгиб через 28 дней (кг/см ²)	12,5	44,8	38,4	36,2	—	—	31,5	30,2
Удельный вес г/см ³	3,140	3,096	3,075	3,057	3,130	3,134	3,137	3,130

Примечание: *) Для определения сопротивления на изгиб изгот.

клинкера размоленного с различными добавками.

фосфата в %	Добавка ссб в %			Гипс + ссб в %	Добавка лигнина в %			Лигнин + гипс %	Олеи- новая кислота
	0,3	0,5	1,0		0,5	1,0	2,0		
2,0	0,3	0,5	1,0	5% г. + + 1% ссб	0,5	1,0	2,0	0,5 л + 5% г	0,1
9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
43,0	38	35,5	34,5	33,0	44,0	42,0	41,0	—	45
8'	10'10"	11'5"	54'	78'	7'50"	8'30	14'	—	8'30"
11'45"	12'35"	15'	60'	100'	13'30"	12'30"	19'	—	15'

на равномерность изменения объема

30,5	38,0	44,2	35,5	35,8	23,0	21,7	2,46	32,0	19,6
37,9	12,3	16,9	9,9	47,9	25,9	—	23,7	38,0	—
3,122	13,126	3,130	3,119	—	3,128	3,121	3,112	—	3,137

овлялись призмы 1×1×3 см из теста нормальной густоты (1:0).

Добавка ссб уменьшает водопотребность и удлиняет сроки схватывания, наблюдается увеличение механической прочности через 7 дней и уменьшение ее через 28 дней, что объясняется тем, что в данном случае часть термополимера барды не успела раствориться в воде затворения, что в последующем привело к снижению механической прочности.

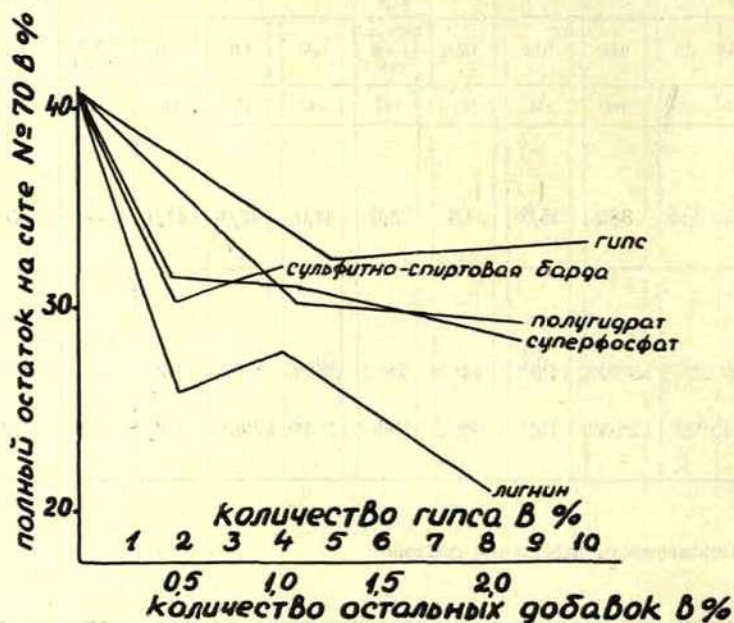


Рис. 1. Влияние добавок на помол романцементов (изменение остатка на сите № 70 841 отв./см²).

Хорошие результаты показала комбинированная добавка (5% гипса + 1% ссб), причем обнаруживается значительное увеличение механической прочности и удлинение сроков схватывания.

д) Лигнин также хорошо способствует помолу романцементного клинкера.

Оптимальная добавка лигнина 2%, которая дала уменьшение остатка на сите № 70 на 19,6%, и на сите № 200 на 21,6%. Добавка лигнина уменьшает водопотребность и немного уменьшает время схватывания, возрастает механическая прочность.

Комбинированная добавка (5% гипса + 0,5% лигнина) дает хорошие результаты в смысле помола и механической прочности образцов.

е) Олеиновая кислота в количестве 0,1%, как добавка гидрофобного типа, благоприятно воздействует на помол романцементного клинкера. Остаток на сите № 70 уменьшается на 13,8%, а на сите № 200 на 20,0%.

Сроки схватывания при добавке олеиновой кислоты сокращаются, увеличение механической прочности незначительное.

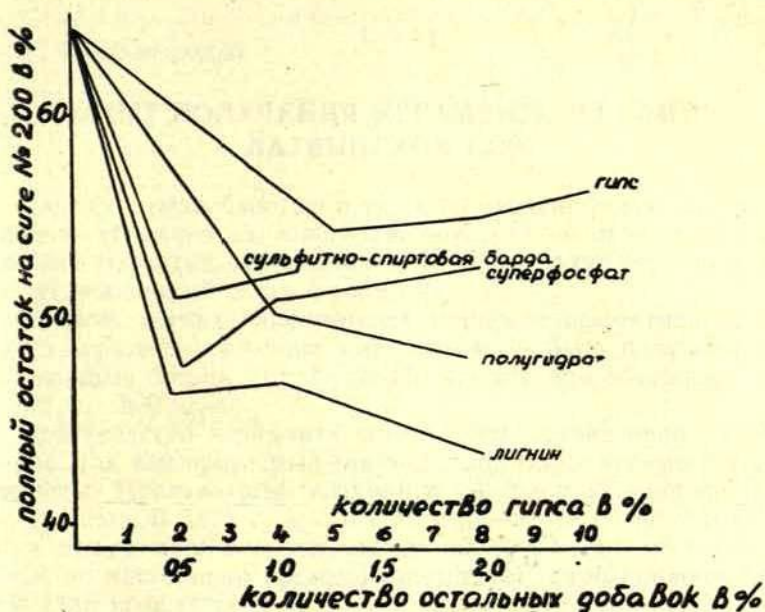


Рис. 2. Влияние добавок на помол романцементного клинкера (изменение остатка на сите № 200 6241 атв./см²).

ОБЩЕЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как видно из приведенных данных, добавки гипса, полугидрата, суперфосфата, сульфитно-спиртовой барды, лигнина и олеиновой кислоты благоприятно влияют на помол романцементного клинкера.

Лучшие результаты в смысле увеличения интенсивности помола клинкера и механической прочности образцов показывают комбинированные добавки. Например: гипс + сульфитно-спиртовая барда, гипс + лигнин).

Комбинированные добавки могут быть рекомендованы для применения на Слободском романцементном заводе, это увеличит производительность цементных мельниц в среднем на 20% и улучшит качество романцементного клинкера.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Л. А. Ребиндер, Г. И. Логгинов, Вест. АН СССР, 1951. № 10, 47—54.
2. Ю. М. Бутт и Г. М. Беркович, Вяжущие вещества с поверхностно-активными добавками, Промстройиздат, 1953.
3. В. И. Сорочер, Пластифицированные бетоны и растворы, Москва, 1953.
4. Б. Э. Гофман, Кандидатская диссертация, Рига, 1953.

Э. Ж. Фрейденфельд

ОПЫТ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМЗИТА ИЗ ГЛИН ЛАТВИЙСКОЙ ССР

Наряду с потребностью в тяжелых заполнителях для изготовления сборного железобетона, имеется большая потребность в легких пористых заполнителях. К числу таких относятся керамзит, вторичный шлак и термозит.

Из всех легких заполнителей наиболее эффективным является керамзит, на основе которого могут быть получены высокопрочные бетоны (от 25 до 450 кг/см²) при объемном весе от 700 до 1800 кг/м³.

Производство керамзита может быть организовано повсеместно, так как пригодные для этой цели глины весьма распространены. Производство керамзита за границей широко распространено. В 1951 г. в США насчитывалось более 200 заводов с общей производительностью около 20 млн. м³ в год. В СССР до настоящего времени отсутствует промышленное производство керамзита.

Нужно построить в ближайшие 3 года предприятия по производству керамзита на общую мощность 3 млн. м³ в год. [1]

Наиболее крупные исследования по получению керамзита были в последние годы проведены Онацким. [2, 3]

По его исследованиям для производства керамзита пригодны местные легкоплавкие глинистые породы: сланцы, глины и суглинки. Лучшее сырье должно обладать следующими свойствами:

- а) содержание окислов железа не менее 7—8%;
- б) наличие в составе глины тонкодисперсных органических веществ в виде гумуса;
- в) в текстурном отношении глины должны быть однородными и не содержать включений в виде дутиков, камней, сернистых соединений и пр.;
- г) иметь условную температуру плавления, не превышающую 1300°C;
- д) при обжиге глина должна иметь большой интервал размягчения без перехода в жидкоподвижное состояние;

е) глина не должна быть переувлажнена в природном состоянии, а еще лучше — камнеподобна;

ж) после скоростного обжига гранулы должны образовывать прочную наружную оболочку керамзита, а в середине — мелкопористую структуру и закрытые поры.

Вопрос о пригодности глин Латв. ССР для получения керамзита мало изучен. Туйскую красную глину и серую глину месторождения Цесис-Глуда изучали Эйдук и Озолиньш. [4]

Проведенные ими опыты показали, что глина месторождения Цесис-Глуда в восстановительной атмосфере начинает вспучиваться при температуре 950°C (объемный вес 1,3 г/см³), хорошо вспученные образцы получаются при 1000—1100°C. В окислительной среде вспучивание наблюдается при 1100°C (объемный вес 1,3 г/см³).

Туйская глина вспучивается в окислительной и восстановительной среде при 1100°C (объемный вес 1,8—1,83 г/см³). В некоторых случаях, при отсутствии подходящих видов сырья, допускается введение в состав глины некоторых добавок (окиси железа, древесных опилок, антрацита и др.) для снижения температуры вспучивания и увеличения пористости.

В настоящей работе, выполненной на кафедре технологии силикатов Химического факультета ЛГУ в 1955 г. исследовалась возможность изготовления керамзита и керамзитбетона из некоторых глин Латв. ССР*).

1. СВОЙСТВА ИСХОДНЫХ ГЛИН.

В качестве объектов исследования были приняты глины следующих месторождений:

1. Туйская красная глина (среднедевонская);
2. Цесисская красная глина (среднедевонская);
3. Зеленая глина месторождения Цесис-Глуда (среднедевонская);
4. Озолниекская глина (четвертичная);
5. Салдусская глина (четвертичная).

В качестве добавок использовались пиритные огарки Рижского суперфосфатного завода измельченные до прохождения сквозь сито 1200 отв/см²; древесные опилки с размером частиц 0,25—0,5 мм; антрацит и сода.

По данным, приведенным в работе доц. Эйдука [5], выбранные глины характеризуются следующими свойствами (см. табл. 2 и 3).

*) Экспериментальная часть работы выполнена студентом-дипломантом Л. Иесалниеком.

Таблица 1.

Химический состав исходного сырья.

Окиси	Туйская красная глина	Цесисская красная глина	Зеленая глина месторождений Цесис—Гауда	Озолникская глина	Салдусская глина	Пиритные огарки
Потери при прокаливании	4,83	5,13	6,10	13,02	13,55	—
CO ₂	0,40	—	0,20	—	9,30	—
SiO ₂	63,90	60,60	55,88	50,18	50,65	16,16
Fe ₂ O ₃	5,96	7,23	5,29	4,47	4,89	63,21
Al ₂ O ₃	17,64	19,14	23,14	12,47	13,11	7,54
TiO ₂	0,32	0,87	1,16	0,68	0,45	—
CaO	0,53	0,15	0,63	9,25	9,48	1,62
MgO	2,11	1,88	2,71	4,28	4,30	0,81
SO ₃	0,03	—	—	—	—	10,63
K ₂ O	4,24	5,34	4,21	4,18	3,56	—
Na ₂ O	0,17	—	0,72	0,60	—	—
MnO	—	—	—	0,05	—	—
FeO	—	—	—	1,76	—	—
Сумма	99,73	100,34	100,09	100,94	99,99	99,97

Таблица 2.

Гранулометрический состав глин.

Наименование глины	Содержание песчаных частиц 2,0—0,05 мм в %	Содержание пылеватых частиц 0,05—0,005 мм в %	Содержание глинистых частиц до 0,005 мм в %
Туйская красная	17,6	43,8	39,2
Цесисская красная	9,0	43,0	48,9
Цесис-Глуда зеленая	20,0	47,0	27,0
Озолниекская	7,7	34,5	59,4

Таблица 3.

Керамические свойства глин.

№№	Наименование глины	Содер- жание плавней в %	Влаж- ность рабочей массы в %	Линей- ная усушка в %	Темпер- при кот. водопо- глощение = 15 % °С	Темпе- ратура спека- ния °С	Темпера- тура де- формации и вспучи- вания °С	Интер- вал спека- ния °С
1	Туйская красная	13,36	26,9	8,0	950	1155	1180	35
2	Цесисская красная	15,47	39,8	7,6	850	1130	1200	70
3	Цесис- Глуда зеленая	14,92	41,2	7,7	900	990	1080	90
4	Озолниекская	25,27	29,9	9,2	1050	1120	1148	28
5	Салдуская	22,68	28,2	9,5	1000	1150	1170	20

II. ИЗГОТОВЛЕНИЕ КЕРАМЗИТА

Исследуемые глины измельчались до размера частиц 3 мм, затем высушивались при температуре 110°C, а затем размалывались на лабораторных бегунах до прохождения 80% сквозь сито 900 отв/см² с добавками.

Далее прибавлялась вода для получения массы пластичной консистенции и производилось вылеживание в течение 3 дней,

после чего на гипсовой пластине формовались гранулы $\phi 7-20$ мм. Полученные гранулы высушивались при 110°C , а затем обжигались в лабораторной газовой печи.

Обжиг проводился в восстановительной или окислительной среде, что достигалось путем регулирования подачи воздуха. Материал вводился в печь предварительно нагретую до температуры 900°C .

В течение 30 мин. достигалась максимальная температура обжига, после чего в течение 15—20 мин. в восстановительной среде происходило вспучивание образцов и они быстро извлекались из печи.

Общий цикл обжига составлял от 50 мин. до 1 часа.

Рассматривая результаты обжига масс на керамзит можно сделать следующие выводы:

а) Глина месторождения Цесис-Глуда

Глина без добавок при температуре вспучивания около 1300°C дала керамзит с объемным весом $0,5 \text{ г/см}^3$.

При добавлении 2,5% пиритных огарков или 4,5% соды удалось снизить температуру вспучивания до 1170°C при объемном весе полученного керамзита $0,53 \text{ г/см}^3$.

Полученный материал дает очень хорошее вспучивание, поры малых диаметров, замкнутые. Окраска гранул в центральной части фиолетовая.

б) Глина Туйского месторождения

Туйская глина без добавок, в восстановительной среде обжига при 1320°C дает керамзит с объемным весом около $1,0 \text{ г/см}^3$.

Добавка 5% пиритных огарков и 1:1 (по объему) древесных опилок позволяет получить при температуре 1200°C керамзит с объемным весом около $1,0 \text{ г/см}^3$. Материал имеет плотную наружную корку и крупные поры внутри гранул.

в) Глины Цесисского, Озолниекского и Салдусского месторождения

Применяя добавки пиритных огарков и древесных опилок для этих глин не удалось добиться получения керамзита.

В случае глин Цесисского и Озолниекского месторождений материал спекается, а затем сплавляется без вспучивания при температурах $1200-1300^{\circ}\text{C}$. Глина Салдусского месторождения с добавками сплавляется без вспучивания уже при температурах $1120-1180^{\circ}\text{C}$.

III. ИЗГОТОВЛЕНИЕ КЕРАМЗИТБЕТОНА.

Для изготовления керамзитбетона были выбраны следующие массы:

1. Глины месторождения Цесис-Глуда без добавок.
2. Глины месторождения Цесис-Глуда с добавкой 2,5% пиритных огарков и 1:0,5 (по объему) древесных опилок.
3. Туйская красная глина с 5% пиритных огарков и 1:1 (по объему) древесных опилок.

Керамзит, полученный из трех указанных масс, подвергался дроблению в лабораторной дробилке для получения керамзитового щебня.

Полученный материал рассеивался на фракции, причем определялись насыпной и объемный веса и водопоглощение (см. табл. 4).

Таблица 4.

Свойства керамзитового гравия, полученного из глины месторождения Туя.

Фракция в мм	Насыпной вес в уплотнен- ном состоянии в г/см ³	Объемный вес г/см ³	Водопо- глощение смеси (%)	Сопро- тивле- ние на разрыв в кг/см ² *
10 —7	0,570	1,25	28,5	17—28
7 —5	0,550	1,25		
5 —3	0,520	1,33		
3 —2	0,586	1,43		
2 —1	0,638	1,54		
1 —0,5	0,707	1,55		
0,5 —0,25	0,793	1,55		
0,25—0,20	0,793	1,55		

Расчет состава и изготовление образцов керамзитбетона производились по методам, предложенным проф. Поповым [3] и проф. Вагановым [7].

Всего было изготовлено 4 состава легких бетонов.

I состав — из керамзитового щебня, полученного обжигом глины Цесис-Глуда без добавок;

II состав — из того же керамзитового щебня с другим составом бетона;

III состав — из керамзитового щебня, полученного обжигом Туйской глины с 5% пиритных огарков и 1:1 (по объему) древесных опилок;

* Соппротивление на разрыв определялось в восьмерках из гипса с заключенным в них зерном керамзита [6].

IV состав — из керамзитового щебня, полученного обжигом глины Цесис-Глуда с добавкой 2,5% пиритных огарков и 0,5 : 1 (по объему) древесных опилок.

Состав легких бетонов.

Таблица 5.

Номер состава	Водоцементное отношение (в/ц)	Расход материалов на 1 м ³ бетона			
		цемент*) марки «400» кг/м ³	керамзитовый щебень кг/м ³	Вода кг/м ³	расчетный объемный вес кг/м ³
I	0,5	350	945	175	1470
II	0,6	450	880	270	1600
III	0,6	400	847	240	1487
IV	0,5	350	725	175	1250

Полученные образцы легких бетонов в виде кубов 6,06 × 6,06 × 6,06 см после 7-дневного водного твердения подвергались автоклавной обработке по следующему режиму:

подъем давления до 8 атм. — 3,5 часа;

выдержка при достигнутом давлении 8 атм. — 8,0 часов;

спуск давления — 3,5 часа;

Продолжительность цикла — 15,0 часов.

Таблица 6.

Физико-механические свойства легких бетонов на керамзитовом гравии.

Состав бетона	Объемный вес г/см ³	Предел прочности на сжатие в кг/см ²	
		через 7 дней	после автоклавной обработки
I	1,34	43,5	112
II	1,59	132,0	167
III	1,46	53,5	154
IV	1,25	—	58

Основываясь на классификации Скрамтаева [8] первые три состава бетона могут быть использованы для железобетонных и бетонных конструкций, а четвертый состав пригоден для производства блоков с использованием их для кладки стен малоэтажных зданий.

*) Был использован портландцемент Рижского завода марки «400».

ВЫВОДЫ.

Для производства керамзита пригодны глины Туйская и Цесис-Глуда.

Без добавок эти глины вспучиваются при температуре около 1300° , поэтому целесообразно введение в состав глин Цесис-Глуда 2,5% пиритных огарков и 1:0,5 (по объему) древесных опилок, а в состав Туйской глины до 5% пиритных огарков и 1:1 (по объему) древесных опилок.

При введении добавок температура вспучивания глин снижается до 1170°C для глины месторождения Цесис-Глуда и до 1200° для Туйской глины, причем полученный керамзит в первом случае имеет объемный вес около $0,5 \text{ г/см}^3$, а во втором около $1,0 \text{ г/см}^3$.

Из глин Цесисского, Озолниекского и Салдусского месторождений, содержащих большое количество плавней ($>15\%$), в данных условиях опыта керамзит получить не удалось.

Полученный керамзит может быть использован для изготовления керамзитбетонов марок «100» и «150».

ЛИТЕРАТУРА.

1. Всесоюзная конф. по железобетону и бетону. Сокр. стенографический отчет, М., 1955, стр. 46—48.
2. С. П. Оцацкий, Керамзитовый гравий, изд. Акад. архит. СССР, М., 1953.
3. Искусственные пористые заполнители для легких бетонов, Сб. статей, изд. Акад. архит. СССР, М., 1954, стр. 3—67.
4. Ю. Я. Эйдук и Я. А. Озолинь, ЛГУ, Ученые зап., химич. науки, т. V, 199—203, (1952).
5. Ю. Я. Эйдук, Диссертация, Рига, (1948).
6. Новое в строительной технике. Строительные материалы, изд. Акад. архит. Укр. ССР, Киев, (1954), стр. 32—40.
7. А. И. Ваганов, Керамзитбетон. Гос. изд. лит. по строит. и архитектуре, М., (1954).
8. Б. Г. Скрамтаев, Н. А. Попов, Н. А. Герливанов, Г. Г. Мудров, Строительные материалы, Промстройиздат, (1952), стр. 274—296.

О. С. Максимова

СТЕКЛОУСТОЙЧИВОСТЬ ГЛИНО-КАОЛИНОВОГО СТЕКЛОПРИПАСА К ДЕЙСТВИЮ РАСПЛАВА ФТОРИСТЫХ СТЕКОЛ.*)

В 1944 г. Институтом стекла в качестве более стеклоустойчивого огнеупора были предложены смешанные глино-каолиновые массы с содержанием обоих компонентов в отощителе и в связке [1]. При взаимодействии глино-каолинового стеклоприпаса с алюмомагнезиальными стеклами отмечалось более равномерное разъедание припаса, что привело к уменьшению пороков в стекле [2].

Настоящая работа имела своей целью установить стеклоустойчивость глино-каолинового стеклоприпаса по отношению к фтористому опаловому стеклу.

В качестве сырья применялся Глуховецкий каолин и Часов-Ярская глина.

Состав фтористого стекла в %.

SiO ₂	— 65,1
Na ₂ O	— 12,0
CaO	— 1,7
Al ₂ O ₃	— 6,4
Na ₂ SiF ₆	— 14,8

Из глино-каолиновой массы было приготовлено пластическим методом 12 различных составов при соотношении отощителя и связки 3 : 2 (по весу). (Таблица 1). Из каждого состава изготовлялось 2 образца в виде цилиндров размером 3×6 см.

Образцы помещались в варочную часть производственной печи. Для того, чтобы конвекционные потоки не разнесли бы образцы по всей печи, они были помещены в краец.

Температура в варочной части печи — 1380°C, продолжительность нахождения образцов в стекломассе — 3-ое суток. После извлечения образцов из печи, определялась средняя величина уменьшения размеров.

Коррозия выражалась в единицах мм/сутки [2], то есть учитывалось уменьшение размеров образцов в сутки. (Таблица 1).

*) В экспериментальной части принимала участие студ. С. Я. Фейкнере.

Таблица 1.

Составы огнеупорных масс.

№№ п./п.	Обозначение образцов	Содержание каолина в %		Степень коррозии в мм/сутки
		в отощителе	в связке	
1	1	20	0	11,0
	1а	20	25	7,0
	1б	20	50	8,4
2	2	40	0	5,0
	2а	40	25	4,5
	2б	40	50	4,0
3	3	60	0	4,8
	3а	60	25	3,0
	3б	60	50	3,5
4	4	80	0	3
	4а	80	25	2,5
	4б	80	50	2
5	V	0	0	12,0

Из приведенных опытов установлено, что стеклоустойчивость составов, содержащих каолин в отощителе и в связке, значительно выше стеклоустойчивости шамотного стеклоприпаса без содержания каолина.

Наибольшей стеклоустойчивостью обладает состав, содержащий 80% каолина в отощителе и 50% в связке.

Но обжиг данного стеклоприпаса необходимо вести при температуре свыше 1400°, что затрудняет их изготовление на стекольных заводах.

Огнеупор, содержащий 40% каолина в отощителе и 25% в связке, имеет стеклоустойчивость в 2 раза выше стеклоустойчивости обычного шамотного огнеупора. Температура обжига его — 1230—1240°C, т. е., такая же при которой на заводах обжигают шамотный огнеупор, не содержащий каолин.

В результате проделанной работы можно рекомендовать производству стеклоприпаса для варки фтористого опалового стекла, изготовленный из глино-каолиновой смеси, содержащей 40% каолина в шамоте и 25% в связке.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Н. В. Соломин, Стекло и керамика, 1952, № 1, 7—10.
2. Н. В. Соломин, Огнеупоры для стекловаренных печей, Промстройиздат, 1953.

В. П. Карливан

О ВЛИЯНИИ СУЛЬФИТА И ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ ПРИ ЩЕЛОЧНОЙ ВАРКЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Задача дальнейшей интенсификации производственных процессов требует выяснения химизма и закономерностей сульфатного и щелочного способов варки целлюлозы и модификаций этих процессов.

В литературе встречаются противоречивые данные о влиянии сульфита и тиосульфата натрия при щелочной варке. Ароновский и Гортнер [1], работавшие с лиственной древесиной, нашли, что сульфит и тиосульфат натрия являются активными варочными реагентами. Брэй и Зингер [2], несколько позднее, также пришли к выводу о благоприятной роли добавок сульфита и тиосульфата натрия к варочному щелоку, что повышало качество целлюлозы. Другие авторы или не придают этим примесям особого значения или отмечают отрицательное влияние их на варочный процесс [3].

Между тем, при использовании моносульфитного отработанного щелока в смеси с обычным варочным щелоком для получения сульфатной целлюлозы и полуцеллюлозы, а также при добавке элементарной серы с целью увеличения сульфидности, щелок, применяемый в этих случаях для варки, будет содержать значительные количества сульфита и, особенно, тиосульфата натрия. Э. Хегглунд и Т. Джонсон [4] в экспериментах, имевших целью выяснить эффект добавки значительных количеств элементарной серы к белым щелокам, нашли, что замещая часть сульфида натрия элементарной серой, удается повысить выход целлюлозы до 53—55%. Одновременно улучшаются и механические свойства.

Однако, систематических исследований в этом направлении до сих пор не проведено и почти не изучен механизм этих реакций.

*) Часть экспериментальной работы выполнена в 1955 году инж. В. Грунте и студенткой-дипломанткой В. Купче.

В настоящей статье описываются результаты опытных варок древесины сосны, проведенных в лабораторных условиях.

Прежде чем приступить к опытным варкам по определению эффекта добавки элементарной серы, тиосульфата и сульфита натрия, нами была поставлена серия опытов для выяснения характера изменений состава щелока в зависимости от изменения температуры и количества добавляемой серы. С этой целью к раствору едкого натра, содержащему 40 г/л NaOH, добавлялось соответствующее количество серы, отвечающее 5, 10, 15 и 20 г/л элементарной серы. Опыты проведены при температурах 100° и 170°C (8,0 атм.). Раствор выдерживался в автоклаве при заданной температуре 60 мин. В щелоке определялись: общая щелочность, активная щелочность, содержание сульфида, сульфита и тиосульфата натрия и отдельно содержание сульфида натрия, а также сульфата натрия.

Результаты варок сведены в таблице 1.

Таблица 1.

Взаимодействие раствора едкой щелочи и элементарной серы.

Количество добавл. серы г/л	Общая щелочность г/л	Активная щелочность г/л	Na ₂ S г/л	Na ₂ SO ₃ Na ₂ S ₂ O ₃ Na ₂ SxO ₃ г/л	Na ₂ SO ₄ г/л
-----------------------------	----------------------	-------------------------	-----------------------	--	-------------------------------------

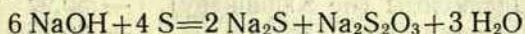
Температура 100°C

5	37,94	32,36	1,06	1,83	0,89
10	36,11	29,55	2,98	2,12	2,45
15	34,09	26,91	5,01	2,44	3,66
20	32,12	23,94	7,12	2,73	5,72

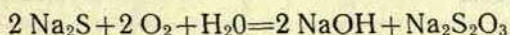
Температура 170°C

5	36,46	29,14	3,32	2,76	5,45
10	34,10	25,04	6,78	4,28	11,65
15	33,65	21,12	9,98	5,85	16,48
20	27,88	16,31	13,21	6,75	23,80

Реакция растворения серы в белом щелоке происходит по следующему уравнению:



Часть образующегося сульфида натрия может переводиться в тиосульфат за счет кислорода, по схеме:



В качестве продукта реакции получается также сульфат натрия, а при добавлении больших количеств серы могут получаться и полиитионаты.

Механизм этих реакций точно неизвестен, но, очевидно, он значительно сложнее, чем это следует из вышеприведенных реакций.

Из данных таблицы видно, что с повышением температуры наблюдается усиленное образование сульфида, а также продуктов глубокого окисления — тиосульфата и сульфата натрия. Вместе с тем резко возрастает сульфидность варочного щелока и наблюдается снижение общей и активной щелочности.

Можно предполагать, что в присутствии щепы процесс окисления серы протекает в еще больших размерах и реакция смещается в сторону повышенного содержания сульфата и тиосульфата натрия, за счет повышенного содержания кислорода в сфере реакции. Известно, что окислению серы и сульфида натрия способствуют также некоторые органические соединения, содержащиеся в щелоке. Это вытекает из того факта, что чистые водные растворы сульфида натрия окисляются значительно труднее, чем сульфид натрия в присутствии продуктов распада древесины [5]. Однако, проследить за количественным изменением отдельных компонентов затруднительно, ввиду немедленного вступления их в реакцию с лигнином древесины.

Таким образом, при введении элементарной серы в варочный щелок, мы, несомненно, сталкиваемся с фактом наличия тиосульфата натрия.

Чтобы иметь возможность сравнивать полученные результаты, все варки проведены с одним образцом древесины сосны, имеющей возраст 115 лет, срубленной в 1953 году в Калснавском опытном лесхозе Института лесохозяйственных проблем АН Латв. ССР. Ядро имело правильную форму. После тщательной окорки в лабораторных условиях приготовлена щепка $25 \times 25 \times 1,5$ мм.

Химический анализ древесины (в % от абсолютно сухой древесины):

Целлюлозы (по Кюршнеру)	— 50,92
Лигнина (по Классону)	— 26,13
Пентозанов (по Толленсу)	— 12,75
Смолы и жиров	— 3,71
Золы	— 0,22

Влажность древесины определялась перед каждым опытом высушиванием при 105°C и взвешиванием образцов щепы.

Варка проводилась в лабораторных двухлитровых автоклавах с электрическим обогревом, снабженных манометром, термометром и штуцерами для отбора проб щелока во время варки и проведения сдувок. Регулировка обогрева производилась с помощью реостата. В автоклав загружалось 100 г абс. сухой древесины и щепы заливалась 500 мл щелока (гидромуль 5,0). Во всех случаях мы стремились сохранить заранее установленный режим варки:

Подъем температуры до 170°C	— 1,5 часа
Варка при максимальной температуре	— 3 часа

При 110°C производилась сдувка. По окончании варки производилась конечная сдувка, масса выгружалась и промывалась на воронке Бюхнера и после сепарирования сортировалась на вибрационной сортировке (сетка с ϕ отв. 3,0 мм). Отсортированная масса отжималась вручную и сушилась до воздушно-сухого состояния. Отбирался образец целлюлозы для определения содержания лигнина (с 72%-ной H_2SO_4 по Комарову), пентозанов (по Толленсу), α -целлюлозы (по методу, разработанному Ильинской и Пиром). Для определения механических показателей готовились отливки бумаги весом по 100 г/м². Целлюлоза предварительно размалывалась в лабораторном ролле до 60° ШР (в одинаковых условиях). Отливки производились на листоотливном аппарате ЛОА-1 с вакуум-сушильной камерой. Испытания проводились в стандартных условиях.

Для определения влияния добавок сульфита и тиосульфата натрия и элементарной серы, варки проводились с расходом активной щелочи 25% от веса абс. сух. древесины и добавками указанных реагентов 5, 10 и 20% (в единицах NaOH). Для сравнения проведены натронная и сульфатные варки с добавками сульфида натрия 5, 10 и 20%.

Полученные результаты анализов и испытаний целлюлозы приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Характер добавки	Величина добавки %	Выход целлюлозы %	Содержание лигнина в целлюлозе %	Содержание α -целлюлозы %	Механические свойства целлюлозы		
					разрывная длина	излом (число двойных перегибов)	сопротивление продавливанию кг/см ²
Натронная варка		41,9	9,2	90,1	6840	1310	5,6
Na ₂ S	5	40,5	5,36	91,8	7180	1450	5,4
	10	37,1	4,64	91,2	8060	2095	5,6
	20	36,2	3,85	90,2	8110	3150	6,1
Na ₂ SO ₃	5	41,1	5,48	92,7	7175	2080	5,1
	10	44,4	8,43	92,4	6975	1685	5,0
	20	46,1	11,10	91,7	6310	660	5,2
Na ₂ S ₂ O ₃	5	43,6	7,20	93,0	8038	1750	5,4
	10	41,0	8,80	91,4	7450	1770	5,4
	20	38,1	12,03	91,1	8100	1650	5,5
Элементарн. S	5	44,8	6,56	89,7	7990	1055	5,4
	10	38,5	4,47	92,8	7895	1130	5,7
	20	37,7	3,94	90,5	7960	1260	5,6

Из таблицы видно, что добавка элементарной серы к щелоку, подобно сульфиду натрия, значительно ускоряет процесс: уменьшается выход и снижается содержание лигнина в целлюлозе. Содержание α -целлюлозы в этих случаях заметно не изменяется. Это свидетельствует о том, что при увеличении добавок элементарной серы, как и сульфида натрия, ускоряется, в основном, процесс растворения лигнина и, в меньшей степени, углеводной части.

Напротив, добавка сульфита и тиосульфата натрия дает значительно больший выход целлюлозы по сравнению с натронной варкой, при чем выход целлюлозы особенно резко возрастает при добавке сульфита натрия. Вместе с тем, получаемая целлюлоза отличается очень высоким содержанием лигнина, увеличивающимся при увеличении добавок. Целлюлоза имеет также, в случае добавки тиосульфата, более темный цвет. Таким образом, присутствие сульфита и тиосульфата в щелоке снижает реакционную способность лигнина и «тормозит» его растворение.

Разрывная длина, излом и сопротивление продавливанию

приготовленных отливок возрастает с увеличением добавок сульфида и элементарной серы и снижается при добавлении к щелоку сульфита и тиосульфата натрия, однако, и в этом случае оставаясь более высокими, чем соответствующие механические показатели для натронной целлюлозы.

В проведенной серии опытов расход активной щелочи на варку не оставался постоянной величиной. Между тем, весьма интересно, как будет протекать варка при замене части едкого натра на соответствующий реагент.

Вторая серия варки проведена с неизменным расходом активной щелочи по отношению к исходной древесине, равным 18,0%. При увеличении добавок сульфита, тиосульфата, сульфида натрия и серы соответственно уменьшалась доля едкого натра.

Условия проведения опытов сохранены прежними.

Результаты варки приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Характер добавки	Величина добавки %	Отсорт. масса %	Непровар %	Общий выход %	Лигнин в целлюлозе %	α = целлюлоза %	Пентозаны %	Механические показатели		
								разрывная длина м	излом (число двойных перегибов)	сопротивление продавливанию кг/см ²
Натронная варка		50,6	2,5	53,1	15,87	75,3	8,11	7970	795	8,1
Na ₂ S	5	49,9	1,9	51,8	12,78	79,0	9,45	8455	980	7,9
	10	49,7	0,7	50,4	10,13	79,7	9,31	8630	1345	7,9
	20	47,8	0,4	48,2	8,30	81,0	9,14	8940	2125	7,7
Na ₂ SO ₃	5	50,2	1,7	51,9	12,94	76,1	9,16	7940	930	7,8
	10	51,3	1,7	53,0	14,00	76,7	8,98	7660	870	7,9
	20	51,9	3,6	55,5	17,39	76,2	8,16	8805	675	8,4
Na ₂ S ₂ O ₃	5	48,7	0,9	50,6	16,09	77,7	8,87	8110	890	8,1
	10	48,8	2,3	51,1	17,81	76,3	8,69	8760	775	8,3
	20	48,3	4,9	53,2	20,17	74,9	8,76	9440	550	8,5
Элементарн. S	5	50,1	2,2	52,3	13,48	78,4	8,83	8650	—	7,7
	10	51,4	1,3	52,7	12,87	79,7	8,80	8395	1110	7,5
	20	53,0	0,6	53,6	9,65	80,8	8,64	9615	1985	7,5

Из данных таблицы еще более явно выступает роль сульфита и тиосульфата натрия в процессе варки. В то время как сульфид натрия и добавка серы к щелоку способствуют делигнификации, улучшению степени провара и снижению со-

держания лигнина в целлюлозе, присутствие сульфита и, в еще большей степени, тиосульфата натрия вызывает «торможение» варки. Содержание лигнина в целлюлозе, в последнем случае, возрастает до 17,39% (замена 20% NaOH на Na_2SO_3) и соответственно до 20,17% (замена 20% NaOH на $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Одновременно возрастает количество непровара. Содержание пентозанов и α -целлюлозы изменяется незначительно. Механические показатели, за исключением числа двойных перегибов, несколько выше, чем для натронной целлюлозы, особенно, в случае замены едкого натра на тиосульфат.

Как и следовало ожидать, замещение части активной щелочи сульфидом натрия и продуктами реакции серы с едким натром, во всех случаях, ведет к улучшению показателей механической прочности отливков.

Таким образом, из результатов проведенной работы вытекает, что в случае производства крафтцеллюлозы присутствие некоторого количества сульфита и тиосульфата натрия в варочном щелоке является вполне допустимым фактором, способствующим увеличению выхода целлюлозы и не снижающим показатели механической прочности.

Восполнение потерь серы добавкой к варочному щелоку элементарной серы, наряду с повышенным выходом дает продукт с более низким содержанием лигнина, чем чисто натронный процесс.

Напротив, в случае варки белимой сульфатной целлюлозы, присутствие сульфита и тиосульфата натрия нежелательно, так как в этом случае вызовет дополнительные трудности при стбелке и увеличение расхода отбеливающих реагентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. J. Aronovsky a. R. A. Gortner, Ind. Eng. Chem., 25, 1260 (1933).
2. M. Bray a. B. Singer, Paper Trade J. 125, 49 (1947).
3. Н. А. Розенбергер, Бумажная промышленность, 1954, № 12, 8.
4. E. Häggglund u. T. Johnson, Svensk Papperstidning 1946, N 9, 204.
5. К. Н. Малышкин, Бумажная промышленность, 1956, № 3, 17.

SATURS — СОДЕРЖАНИЕ

	Lpp.
Ф <i>Ошис, А. Иевиньш.</i> Различные модификации карбоната кальция Kalcija karbonata dažādas modifikācijas.	3
Л. <i>Осипов, А. Иевиньш.</i> Термическое разложение нитрата натрия в присутствии окиси железа Natrija nitrata termiska sadalīšana dzelzs oksīda klātienē.	23
Я. Я. <i>Саука, С. К. Апинит, Г. В. Озолинь.</i> Кристаллографические и рентгенографические исследования селената бария Kristalografiski un rentgenografiski pētījumi par barija selenātu.	31
Л. Б. <i>Нателис, А. Ф. Иевиньш.</i> Комплексный аммиакат трехвалентного кобальта с борной кислотой Kompleksais trīsvērtīgā kobalta amiakats ar borskābi.	35
Я. К. <i>Путинь, А. Ф. Иевиньш.</i> Дицинка гексаборат $Zn_2B_6O_{11} \cdot 7H_2O$ Dicinka heksaborats.	41
Г. П. <i>Межарауп, А. Ф. Иевиньш.</i> Тетрафенилбораты аммония, калия, рубидия и цезия Amonija, kalija, rubīdija un cezija tetrafenilborāti.	49
Л. К. <i>Лепинь, Б. П. Мацевский.</i> Растворимость кислорода в вол- ных растворах некоторых электролитов Skābekļa šķīdība dažū elektrolītu ūdens šķīdumos.	55
Л. К. <i>Лепинь, Б. П. Мацевский.</i> Изобары двойной системы бутил- ловый спирт(н)—хлороформ Divkārtšas sistēmas butilspirts(n)—chloroforms izobaras.	65
М. Н. <i>Нургалеева, Л. К. Лепинь.</i> Взаимодействие активированного угля с солями серебра в зависимости от аниона соли Aktivētas ogles savstarpēja iedarbība ar sudraba sāļiem atkarībā no sāls anjona.	69
А. <i>Groskaufmanis, U. Alksnis.</i> Алуминия chlorida кристаллогидрата ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) luminescence Люминисценция кристаллогидрата хлористого алюминия.	81
Ю. Р. <i>Балодис.</i> Метод определения омического сопротивления по- граничного слоя металла, свободно корродирующего в раство- рах электролитов Elektrolītu šķīdumos brīvi korodējoša metāla robežslāņa omiskās pretestības noteikšanas metode.	89
Е. <i>Gudriniece, G. Vanags.</i> Дибензофурана хлорметилеšana Хлорметилирование дибензофурана.	99
И. <i>Маркевич.</i> К вопросу об устойчивости связанных форм кальция в белковых средах Par kalcija saistīto formu stabilitātes jautājumu olbaltumu vidēs.	105

- V. *Grinšteins*. С витамина saturs un dinamika dažādās Latvijas PSR audzētās gladiolu šķirnēs
Содержание и динамика витамина С в некоторых сортах гладиолусов, выращенных в Латвийской ССР. 125
- V. *Grinšteins, G. Villere*. Pētījumi par dažu dibenzfurana derivātu un karbonskābju hidrazīdu ietekmi uz fermentu sistemām
Исследование влияния некоторых производных дибензофурана и гидразидов карбоновых кислот на ферментные системы. 143
- B. *Гринштейн, Э. Вальдштейн*. Исследование механизма антибиотического действия усниновой кислоты и структурно ей родственных производных
Pētījumi par usnīnskābes un tai strukturāli radniecīgu atvasinājumu antibiotiskās darbības mehānismu. 155
- Ю. Я. *Эйдук, О. С. Максимова, П. Г. Пауки*. Титановые эмали по чугуна
Титана emaljas čugunam. 169
- J. *Eiduks, E. Vitiņš*. Māli drenu caurulēm un to apdedzināšanas pakāpe
Глины для гончарных труб и степень их обжига. 177
- Э. Ж. *Фрейдфельд*. Влияние поверхностно-активных добавок на помол и свойства романцемента
Virsmas-aktīvu piedevu ietekme uz romancementa malumu un īpašībām. 181
- Э. Ж. *Фрейдфельд*. Опыт получения керамзита из глин Латвийской ССР
Pieredze keramzita iegūšanā no Latvijas PSR māliem. 189
- O. С. *Максимова*. Стеклоустойчивость глино-каолинового стеклоприпаса к действию расплава фтористых стекол
Māla-kaolina ugunsizturīgā materiāla izturība pret fluoru saturošu stikla kausējumu. 197
- B. П. *Карливан*. О влиянии сульфита и тиосульфата натрия при щелочной варке целлюлозы
Par nātrija sulfīta un tiosulfāta ietekmi baziskās celulozes vārīšanā. 199



04250. Papīra formāts 59×88 cm. 13 iespiedloksnes.
Ietiens 540 eks. Iespēsta izdevniecību un poligrāfiskās
rūpniecības Galvenās pārvaldes 8. tipogrāfijā Rīgā, Dzir-
navu ielā 113. Tipogr. pasūt. Nr. 3263.

Bezmaksas izdevums.