

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

ZINĀTNISKIE RAKSTI УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

XIV SĒJUMS * ТОМ XIV

ĶĪMIJAS FAKULTĀTE, IV
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ, IV

RĪGĀ 1957 РИГА

PSRS AUGSTĀKĀS IZGLĪTĪBAS MINISTRIJA
LATVIJAS VALSTS UNIVERSITĀTE

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР
ЛАТВИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ZINĀTNISKIE RAKSTI УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

XIV SĒJUMS * TOM XIV

ĶĪMIJAS FAKULTĀTE, IV
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ, IV

PROFESORA, ĶĪM. ZIN. Dr. A. IEVINA,
LPSR ZA ISTENĀS LOCEKLES, PROFESORES, ĶĪM. ZIN. Dr. L. LIERIŅAS
UN PROFESORA, ĶĪM. ZIN. Dr. G. VANAGA REDAKCIJA.

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 1957 PIŅĀ

*А. Ф. Иевиньш, Э. Ю. Гудринице,
Ю. А. Банковский, Я. А. Цирул*

РЕАКЦИЯ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА С ТРИОКСИМОМ 1,1-ДИМЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНДИОНА-3,5

Соли двухвалентного железа с монооксимами и диоксимами сравнительно хорошо изучены и некоторые из них нашли применение для определения железа (1, 2), между тем как соли с триоксимами изучены сравнительно мало.

В качестве объекта исследования нами был взят триоксим димедона 1,1-диметилциклогександиона-3,5 (I). Уже Гаас (3), синтезировавший впервые триоксим димедона отметил, что с солями двухвалентного железа он дает фиолетово-красный осадок. В очень разбавленных растворах получается красное окрашивание, причем как показали наши исследования эта реакция по чувствительности на железо не уступает реакции с α , α' -дипиридилем.

Триоксим 1,1-диметилциклогександиона-3,5 был приготовлен по Гаасу (3). Такого же состава продукт получается и при кипячении нитродимедона (4-нитро-1,1-диметилциклогександиона-3,5) с солянокислым гидроксилламинем в этаноле в присутствии безводного ацетата натрия. Только выходы не велики. Это слабо розового цвета вещество, растворимое в спирте, ацетоне, но почти нерастворимое в воде. Для реакций применялся спиртовый раствор. Такой раствор в зависимости от кислотности среды с ионами Fe^{2+} дает окраску разных оттенков: при pH 1—3 оранжево-желтую, pH 4 малиново-красную, pH 5—7 красно-фиолетовую, pH 8—9 синюю и pH 10 слабо желтую. Максимум окрашивания в нейтральной и слабо кислой среде появляется сравнительно быстро, через 5—15 минут, между тем как в кислой среде только через 1—2 часа.

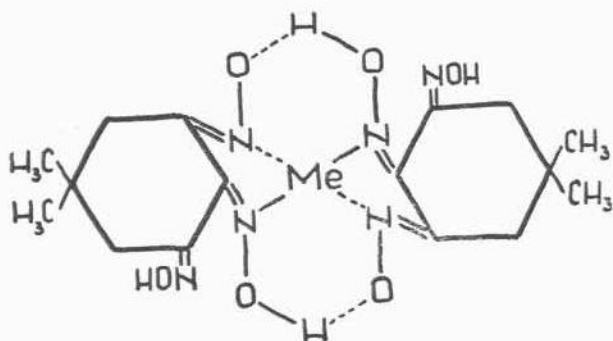
Чувствительность реакции на Fe^{2+} в нейтральной или слабо-кислой среде была определена визуально и найдена равной 0,05 γ /мл. Определению железа мешает никель, кобальт и медь, также дающие осадки с триоксимом димедона, хотя реакция на эти металлы менее чувствительна.

Образующиеся в данных случаях соединения не трудно изо-



лировать. Для получения железного комплекса в 150 мл воды растворяют 1,6 г соли Мора, подкисляют до pH ~ 4 и, подогрев до 70°, прибавляют спиртовый раствор (1) (0,4 г в 20 мл). Выпадает краснофиолетовый весьма мелко кристаллический осадок. Через 2 часа его отфильтровывают и высушивают в вакууме до постоянного веса. Полученный комплекс не растворяется ни в воде, ни в органических растворителях в противоположность соответствующему диоксимному комплексу синего цвета или т. н. железной сини. Поэтому ввиду мелкокристаллического строения получить его в чистом виде не удалось. Если вместо Fe⁺⁺ взять какую,нибудь никелевую или кобальтовую соль и работать в таких же условиях, то выпадают оранжевого цвета никелевый комплекс и бурого цвета кобальтовый комплекс. Оба аморфны и нерастворимы в органических растворителях, почему перекристаллизовать их не удалось.

Анализ этих соединений показал, что в них на один атом металла приходится два атома (1), им можно приписать следующую формулу:



Состав комплексов

Обозначение комплекса	Найдено		Вычислено по формуле C ₁₂ H ₂₄ O ₂ N ₂ Me	
Железный комплекс	Fe 12,18%	N 18,08%	Fe 12,45%	N 18,70%
Никелевый ..	Ni 12,36%	N 18,04%	Ni 12,96%	N 18,50%
Кобальтовый ..	Co 12,70%	N 18,10%	Co 13,05%	N 18,55%

Результаты химического анализа расходятся с вычисленными несколько больше, чем это обычно принято, что объясняется тем, что эти соединения вследствие невозможности перекристаллизовать не удалось получить в достаточно чистом виде. По своему

составу они напоминают диокимные комплексы этих металлов, описанные Пешковой (4), Банком и Бердом (5) и др.

Для подтверждения полученных результатов были предприняты попытки определения состава образующихся комплексов методом физико-химического анализа. Для этого нами был применен спектрофотометрический метод Остромысленского (6) и Жоба (7), более детально разработанный Комарем (8). Этот метод основан на определении оптической плотности D растворов, содержащих различные количества реагирующих веществ, причем сумма молярных концентраций этих веществ все время остается постоянной. Например, для исследования железного комплекса были приготовлены 0,001 м растворы соли Мора и (I) с одинаковым рН, равным 1, 4, 5, 8, что достигалось добавлением соответствующего буфера. Для колориметрирования бралось такое количество мл каждого раствора, чтобы сумма их оставалась постоянной, напр., 1 + 7, 2 + 6, 3 + 5 и т. д. Таким образом получены показанные на рис. 1 кривые.

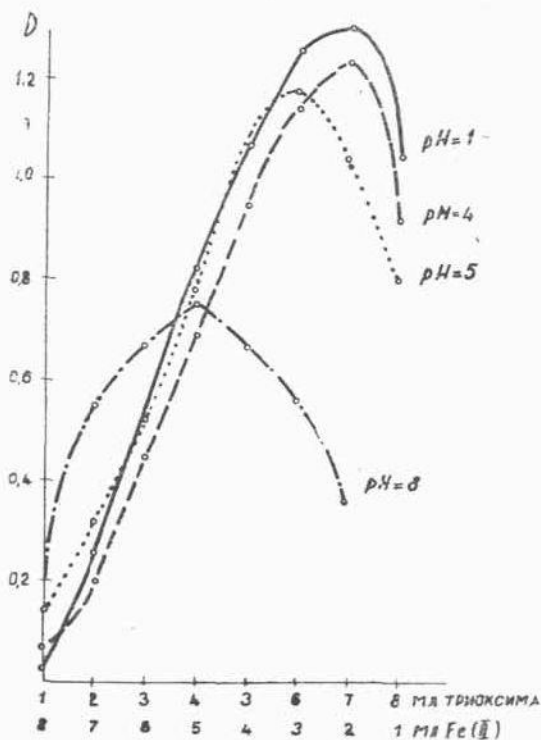


Рис. 1. Определение отношения Fe к (I) в железном комплексе.

Оптическая плотность D определялась на фотоколориметре ФМ. Для сравнения применялся раствор реагента. Фильтр подбирался так, чтобы оптическая плотность была максимальной. Чтобы знать время колориметрирования, была определена зависимость D от времени. Для предупреждения выпадения осадка железного комплекса при смешении растворов добавлялся раствор желатинны.

Как видно из графика 1 состав железного комплекса зависит от рН среды. Максимум на кривых показывает, что в зависимости от рН раствора на 1 атом железа приходится от 1 до 3,5 молекул (I). Можно подумать, что получают комплексы с различным числом аддендов, как это, напр., отмечено при салициловых комплексах с трехвалентным железом (9). Вероятнее однако, что увеличение концентрации H^+ ионов подавляет диссоциацию (I), почему для образования комплекса требуется больше (I). При рН ~ 5 состав комплекса в растворе соответствует выделенному в твердом виде.

То же самое было проделано и для никелевых и кобальтовых комплексов, причем и здесь на 1 атом металла приходится 2 молекулы (I), т. е. состав комплексов в растворе таков же, как и в твердом виде.

Состав железного комплекса был проверен еще по методу угловых коэффициентов Гарвея и Меннига (10, 11). Для работы брали 0,001 м раствор соли Мора рН ~ 5 и 0,001 м раствор (I) рН 5. В таблице 1 отмеченное число мл раствора соли Мора разбавляли до 100 мл и с каждого разбавления брали для колориметрирования 3 мл и добавляли к ним 7 мл раствора (I). Колориметрировали через час при $\lambda = 455$ м μ . Так получена кривая 1 на рис. 2. Аналогичным образом разбавляли раствор (I), беря в избытке раствор соли Мора (см. таблицу 2 и кривую 2 на рис. 2).

Таблица 1

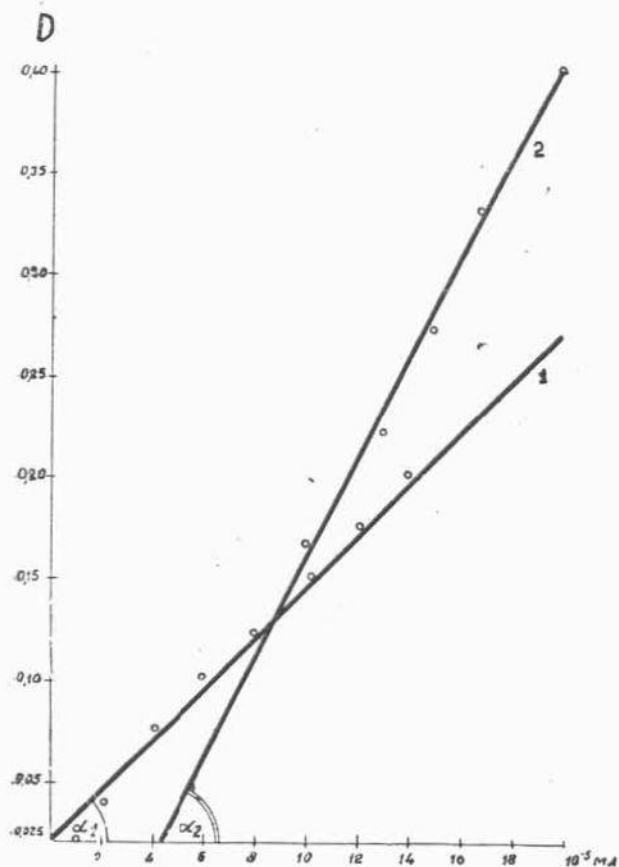
Оптическая плотность растворов по методу Гарвея и Меннига

№№ пп	мл раствора соли Мора разбавлен до 100 мл	Конц. соли Мора в молях	Оптическая плотность
1	1	$1 \cdot 10^{-6}$	0,02
2	2	$2 \cdot 10^{-6}$	0,04
3	4	$4 \cdot 10^{-6}$	0,08
4	6	$6 \cdot 10^{-6}$	0,10
5	8	$8 \cdot 10^{-6}$	0,12
6	10	$10 \cdot 10^{-6}$	0,16
7	12	$12 \cdot 10^{-6}$	0,18
8	14	$14 \cdot 10^{-6}$	0,20

Таблица 2.

Оптическая плотность растворов по методу Гарвея
и Меннига

№№ п/п	мл раствора (I) разбавлен- ные до 100 мл	Концен. (I) в молях	Оптическая плотность
1	10	$10 \cdot 10^{-5}$	0,17
2	13	$13 \cdot 10^{-5}$	0,22
3	15	$15 \cdot 10^{-5}$	0,27
4	17	$17 \cdot 10^{-5}$	0,34
5	20	$20 \cdot 10^{-5}$	0,40
6	25	$25 \cdot 10^{-5}$	0,57

Рис. 2. Зависимость D от концентрации Fe³⁺ и (I).

Измерив углы наклона кривых 1 и 2 $\alpha_1 = 45^\circ$ и $\alpha_2 = 66^\circ$ и вычислив их тангенсы, получаем следующее соотношение:

$$\operatorname{tg} \alpha_1 : \operatorname{tg} \alpha_2 = 1 : 1,96 \approx 1 : 2$$

т. е. на один атом железа в комплексе приходится две молекулы(1).

Как показывают данные графика (рис. 2), зависимость оптической плотности от концентрации Fe^{++} в интервале от $1 \cdot 10^{-5}$ до $14 \cdot 10^{-5}$ г-атомов/л линейная (кривая 1), т. е. система следует закону Бера и комплекс можно использовать для колориметрического определения железа.

Для железного комплекса на спектрофотометре СФ-4 был определен также спектр абсорбции, который обнаруживает сильно расплывающийся максимум в районе $\lambda = 560$ м μ , что затрудняет определение железа в присутствии других элементов.

Молярный коэффициент экстинкции железного комплекса 7550 при $\lambda = 560$ м μ .

ВЫВОДЫ

1. Приготовлен комплекс двухвалентного железа с триоксимом димедона, в котором на один атом железа приходится две молекулы триоксеима.

2. Проверка состава комплекса в растворе по методу Остромысленского и Джоба, а также Гарвея и Меннига подтвердила этот состав.

3. Чувствительность реакции на железо с триоксимом димедона 0,05 γ /мл, однако никакого преимущества перед другими реагентами на железо он не имеет.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Feigle, Oesterr. Chem. Ztg. 26, 85, 1923.
2. Реакции и реактивы М. 1950.
3. P. Haas, J. Chem. Soc. 91, 1433, 1907.
4. В. М. Пешкова, ЖАХ, 10, 86, 1955.
5. C. V. Banks, E. K. Byrd, Analyt. Chim. Acta 10, 129, 1954.
6. I. Ostromisslensky, Ber. 44, 268, 1911.
7. P. Gob, Ann. Chim., 9, 113, 1928.
8. Н. П. Комарь, ЖНХ 1, 1243, 1956.
9. А. К. Бабко, Физико-химические методы исследования комплексных соединений, Киев 1955.
10. A. Harvey, D. Mannig, J. Am. Chem. Soc. 72, 4488, 1950.
11. Л. П. Адамович, Труды н-н. инст. химии ХГУ, 12, 107, 1954.

Э. Янсон, А. Певильш, Э. Гудришце

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕТРАФЕНИЛБОРНАТРИЯ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

I

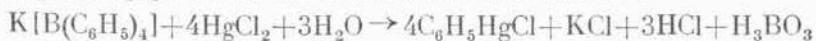
ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

Изучая металлорганические соединения, Витиг в 1949 году нашел, что тетрафенилборат лития, а также и тетрафенилборат натрия дают с ионами K^+ , Rb^+ , Cs^+ и NH_4^+ в воде нерастворимые осадки [1]. Вскоре после этого были выработаны способы весового и кондуктометрического определений калия [2]. Затем следовали несколько объемных методов, основанных на свойствах иона $[B(C_6H_5)_4]^-$ [3—6].

В 1952 г. Шульдц и Мейер нашли, что тетрафенилборат натрия осаждает из водных растворов также азотосодержащие органические основания [7]. Это было использовано для весовых и объемных определений алкалоидов и лекарственных веществ [8—10].

Одним из нас (А. И.) было установлено [11], что тетрафенилбораты алифатических аминов как весовые формы не пригодны для количественного определения аминов, но объемные определения все же возможны. Целью настоящей работы являлось выяснение возможности определения алифатических аминов, используя реакцию тетрафенилборатов с хлоридом ртути.

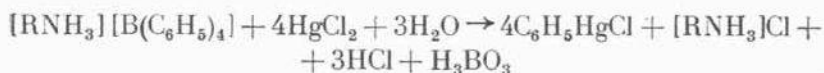
Уже Витиг отметил, что тетрафенилборат калия реагирует с хлоридом ртути, выделяя 3 моля соляной кислоты:



Флашка, Амин и Холазек показали, что реакция протекает количественно при нагревании в щелочной среде и что соляную кислоту можно оттитровать, предварительно связывая избыток хлорида ртути в комплексное соединение иодидом калия [2].

Для количественного разложения тетрафенилборатов алифатических аминов по этой реакции также необходимо нагревать в щелочной среде. Но в случае аминов возникают затруднения двойного рода.

Во-первых, в результате реакции разложения, как видно из следующего уравнения:



получается солянокислая соль амина $[\text{RNH}_3]\text{Cl}$. Как известно, эти соли в водной среде подвергаются гидролизу, что сказывается на ход титрования: кривая титрования становится более пологой, переход индикатора растянутым, точка эквивалентности может не совпадать с точкой перехода индикатора.

Во-вторых, как было указано, необходимо нагревать в щелочной среде для полного разложения тетрафенилбората. Это ведет к частичному улетучиванию амина, образовавшегося из солянокислой соли его при подщелачивании раствора. Здесь дополнительно затрачивается щелочь и результаты получаются завышенными. Ошибка при этом тем больше, чем ниже точка кипения данного амина. Так как первые представители этого ряда являются газами, улетучивание их создает большую ошибку. Даже в случае сравнительно высоко (191,5°C) кипящего триизобутиламина ошибка получается значительной.

От этих затруднений можно избавиться, полностью удаляя амин, что достигается кипячением раствора при избытке в 4—6 мл 0,1 н Na OH в течение 3—5 мин. При этом улучшается и коэффициент пересчета истрасходованной щелочи. До улетучивания на каждый моль тетрафенилбората, т. е., на каждый моль амина образуются 3 моля кислоты, а после — 4 моля (см. уравнение разложения тетрафенилбората).

Существенным затруднением оказалось еще повышенная растворимость тетрафенилборатов некоторых аминов в воде по сравнению с соответствующим соединением калия. Данные о растворимости тетрафенилборатов приведены в таблице 2. Растворимость $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ в воде по данным Гейльмана и Гебаура 5,30 мг/100 мл [13].

Эффект растворимости можно частично устранить, ограничивая объем раствора, из которого происходит осаждение тетрафенилборатов, объем промывной жидкости и воды для промывания осадка, а также охлаждением водопроводной водой (особенно летом). Методика определения была разработана на примере диэтиламина. При этом найдено, что объем раствора амина, взятого для осаждения целесообразно ограничить 20 миллилитрами.

Осаждение аминов следует проводить в кислой среде, причем кислотность среды может доходить до 0,1 н без заметного разложения $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]'$ [14]. Однако в случае аминов нет необходимости осаждать из столь кислых растворов, поскольку хорошо фильтруемые осадки получаются уже в слабокислой среде. Следует отметить, что величина кристаллов осадка уменьшается с увеличением молекулярного веса амина и в случае триизобутиламина осадок уже напоминает тетрафенилборат калия.

Для уменьшения растворимости осадка, при осаждении необходимо создать в растворе избыток тетрафенилбората натрия. В случае калия достаточно иметь после осаждения в растворе 0,2%-ную концентрацию его [13]. Оказалось, что в случае аминов достаточно иметь такой же избыток. Но для удобства выполнения анализа в случаях, когда концентрация аминов неизвестна, можно брать и более значительный избыток осадителя.

В данной работе мы применяли 97—98,5% реагент, который готовился следующим образом. Получаемый по [15] осадок тетрафенилбората натрия высушивают при температуре не выше 60° (лучше всего в вакууме) и три раза экстрагируют безводным ацетоном охлаждая ледяной водой. На 100 г технического продукта берут каждый раз по 100 мл ацетона, на водяной бане под вакуумом отгоняют ацетон и остающийся в колбе несколько окрашенный остаток растирают в ступке с горячим безводным хлороформом, отсасывают на нучфилт্রে и несколько раз промывают кипящим хлороформом. В результате такой обработки получается совершенно белый продукт, содержащий 98,5% $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ свободный от хлоридов. Получающуюся при растворении его в воде небольшую муть можно легко отфильтровать.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Требуемые реактивы

а) раствор тетрафенилбората натрия

3,4 г тетрафенилбората натрия растворяют в 100 мл дест. воды (~ 0,1 м раствор). Для отделения нерастворимого остатка к раствору прибавляется свежесожденный и промытый гидрат окиси алюминия. После несколько минут раствор фильтруется через бумажный фильтр, причем первые порции фильтрата переносятся обратно на фильтр. Таким образом получается совершенно прозрачный раствор.

б) раствор хлорида ртути

5 г HgCl_2 растворяют в 100 мл дест. воды.

в) раствор иодида калия (или натрия)
10%-ный раствор

г) промывная жидкость

3—5 мл 0,1 м раствора тетрафенилбората натрия разбавляется дест. водой до 100 мл.

д) 0,1 н NaOH , 0,1 н HCl , ацетон, 0,1%-ный раствор метилкрасного в спирте.

2. Ход анализа

Раствор амина подкисляется соляной кислотой. Пипеткой 20 мл данного раствора переносится в стакан, емк. 300—400 мл и добавляется соответствующее количество 3,4%-ного раствора тетрафенилбората натрия (см. табл. 1). Добавление производится по каплям при постоянном перемешивании раствора движениями руки со стаканом. Через несколько минут осадок отсасывают через фильтровальный тигль № 4. Стакан и осадок на фильтре 2—3 раза промывают двумя-тремя миллилитрами промывной жидкости, не стараясь осадок количественно перенести на фильтр. Промывку заканчивают 1 мл дист. воды, по возможности быстро отсасывая. Осадок в тигле обливают несколькими миллилитрами ацетона, после растворения отсасывают в пробирку с отростком. Тигль несколько раз промывают ацетоном, потом ацетонный раствор из пробирки-сосалки переносится в стакан, где производилось осаждение. Пробирку, тигель, фильтровальную воронку для тигля обмывают ацетоном, который присоединяют к раствору.

В стакан добавляется несколько капель раствора индикатора и соответствующее количество раствора хлорида ртути (см. табл. 1). Из бюретки добавляют 0,1 н NaOH до щелочной реакции и содержимое стакана нагревают до кипячения. Если во время нагревания среда становится кислой, добавляют 0,1 н раствор NaOH. Когда раствор закипит, прибавляют еще 4—5 мл 0,1 н щелочи и кипятят в течение 4—5 мин. Кипячение необходимо производить под тягой, перемешивая содержимое стакана пока весь ацетон не испарился во избежание неравномерного кипения и разбрызгивания. После 4—5 мин. кипячения, добавляют раствор иодида калия и титруют 0,1 н соляной кислотой до красного окрашивания. Снова добавляют раствор КJ. Если цвет раствора не меняется в желтый, вся ртуть связана. Если цвет переходит в желтый — титруют дальше соляной кислотой и снова добавляют раствор иодида калия.

При небольшом избытке кислоты раствор доводится до кипения (для выделения CO_2 , абсорбированного щелочным раствором во время кипячения) и титрование заканчивают.

Расчет количества амина ведется по формуле

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

q — количество амина в мг

F — фактор пересчета. В нашем случае $F = \frac{M}{40}$, где M — молек. вес данного амина (см. табл. 1).

$V_{\text{NaOH}}, V_{\text{HCl}}$ — затраченные объемы децинормальных растворов щелочи и кислоты в мл

$f_{\text{NaOH}}, f_{\text{HCl}}$ — факторы этих растворов.

Таблица 1

Необходимые для анализа количества 0,1 М (3,4%) раствора $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, 5%-ного раствора хлорида ртути и факторы пересчета

№№ пп	Амин	0—20 мг		20—50 мг		F	г F
		$\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ мл	HgCl_2 мл	$\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ мл	HgCl_2 мл		
1	Бутил—, диэтиламин	5	6	9	15	1,8285	26210
2	Дипропил—, триэтиламин	4	5	7	11	2,5298	40309
3	Дибутыл—, диизобутиламин	3,5	4	6	9	3,2310	50934
4	Триметиламин	5,5	7,5	11	18,5	1,4778	16961
5	Триизобутиламин	3	3	5	6	4,6335	66591

3. Определение растворимости тетрафенилборатов

Для определения растворимости, тетрафенилбораты аминов после осаждения подвергались тщательной промывке. Потом осадок помещался в колбу емкостью в 500 мл, снабженную мешалкой и помещенную в термостат при температуре 25°C. В колбу заливалась дист. вода (~ 400 мл, при температуре 25°C). Через каждые 30 мин. отбирались пробы для анализа пипеткой емкостью в 25 мл, конец которой был закрыт фильтровальной бумагой. Ход анализа такой же как описано выше, только растворы щелочи и кислоты брались 0,01 н. При этом фактор уменьшается в 10 раз. Чтобы получить растворимость в мг/100 мл, результат расчета полученный по вышеприведенной формуле следует еще умножить на 4. Результаты даны в таблице 2.

Таблица 2

Растворимость тетрафенилборатов алифатических аминов в воде при 25°C мг/100 мл.

№№ пп	Амин	Тетрафенилборат	Амин
1	Метиламин	78	6,9
2	Этиламин	60	7,4
3	Пропиламин	23	3,6
4	Бутиламин	25	4,7
5	Изобутиламин	16	2,9

Продолжение

№№ п/п	А м и н	Тетрафенил- борат	Амин
6	Диметиламин	48	5,9
7	Диэтиламин	13	2,5
8	Дипропиламин	3	0,8
9	Дибутиламин	4	1,1
10	Днизобутиламин	7	2,1
11	Триметиламин	11	1,7
12	Триэтиламин	3	0,7
13	Триизобутиламин	не удалось определить данным методом	

4. Результаты определения аминов

Метиламин, этиламин и диметиламин вследствие большой растворимости их тетрафенилборатов не удалось определить (ошибки до — 25%). Результаты определения остальных аминов сопоставлены в таблице 3.

Таблица 3

Средление аминов

№№ п/п	Амин	Взято мг	Найдено мг	Ошибка	
				мг	%
1	Бутиламин*	4,529	4,520	—0,009	—0,20
		10,57	10,52	—0,05	—0,47
		15,10	14,98	—0,12	—0,79
		15,10	14,89	—0,21	—1,39
		19,63	19,25	—0,38	—1,90
		21,14	20,88	—0,26	—1,23
		30,20	30,01	—0,19	—0,63
		40,76	40,41	—0,35	—0,87
	49,52	48,71	—0,82	—1,66	
2	Диэтиламин	3,546	3,547	+0,001	+0,03
		7,090	7,076	—0,014	—0,20
		7,090	7,150	+0,060	+0,85
		11,29	11,30	+0,01	+0,09
		11,29	11,26	—0,03	—0,27
		17,73	17,70	—0,03	—0,17
		22,58	22,60	+0,02	+0,09
		35,46	35,62	+0,16	+0,45
	45,16	44,76	—0,40	—0,89	
	45,16	44,82	—0,34	—0,75	
3	Дипропиламин	5,314	5,366	+0,052	+0,98
		10,63	10,62	—0,01	—0,09
		15,94	16,01	+0,07	+0,44
		15,94	16,11	+0,17	+1,05
		18,60	18,57	—0,03	—0,16

* Определение произведено без промывки осадка тетрафенилбората водой.

№№ п/п	Амин	Взято мг	Найдено мг	Ошибка	
				мг	%
	Дипропиламин	21,26	21,40	+0,14	+0,66
		31,88	31,77	-0,11	-0,34
		42,51	42,30	-0,21	-0,49
		49,42	49,81	+0,39	+0,79
4	Дибутиламин	3,55	3,75	+0,20	+5,64
		7,10	7,10	0,00	0,00
		12,43	12,45	+0,02	+0,16
		17,76	17,58	-0,18	-1,01
		17,76	17,71	-0,05	-0,28
		21,31	21,32	+0,01	+0,05
		31,96	31,76	-0,20	-0,63
		40,84	40,92	+0,08	+0,20
		49,72	49,53	-0,19	-0,38
5	Динизобутиламин	4,435	4,094	-0,341	-8,52
		8,869	8,895	+0,026	+0,29
		13,30	13,32	+0,02	+0,15
		17,74	17,71	-0,03	-0,17
		17,74	17,74	0,00	0,00
		22,17	22,33	+0,16	+0,72
		31,04	30,95	-0,09	-0,29
		39,91	39,58	-0,33	-0,83
		48,78	49,08	+0,30	+0,62
6	Триметиламин	3,047	3,000	-0,047	-1,57
		6,094	6,148	+0,054	+0,89
		8,584	8,645	+0,061	+0,71
		11,45	11,44	-0,01	-0,09
		12,19	12,33	+0,14	+1,15
		14,31	14,23	-0,08	-0,56
		22,90	22,95	+0,05	+0,22
		28,63	28,34	-0,29	-1,01
		34,35	34,42	+0,07	+0,20
		40,07	40,52	+0,45	+1,13
48,66	48,75	+0,09	+0,18		
7	Триэтиламин	4,296	4,098	-0,198	-4,61
		4,296	4,326	+0,030	+0,70
		8,593	8,500	-0,093	-1,08
		12,95	12,83	-0,12	-0,93
		17,19	17,25	+0,06	+0,35
		19,33	19,28	-0,05	-0,26
		21,47	21,63	+0,16	+0,75
		30,07	30,00	-0,07	-0,23
		40,81	40,83	+0,02	+0,05
49,40	49,38	-0,02	-0,04		
8	Триизобутиламин	4,107	4,124	+0,017	+0,41
		8,213	8,219	+0,006	+0,08
		12,32	12,31	-0,01	-0,08

№№ п/п	Амины	Взято мг	Найдено мг	Ошибка	
				мг	%
		16,43	16,43	0,00	0,00
		16,43	16,17	-0,26	-1,58
		16,43	16,31	-0,12	-0,72
		24,65	24,63	-0,02	-0,08
		32,85	32,89	+0,04	+0,12
		41,07	40,77	-0,30	-0,73
		49,29	49,07	-0,22	-0,45

ВЫВОДЫ

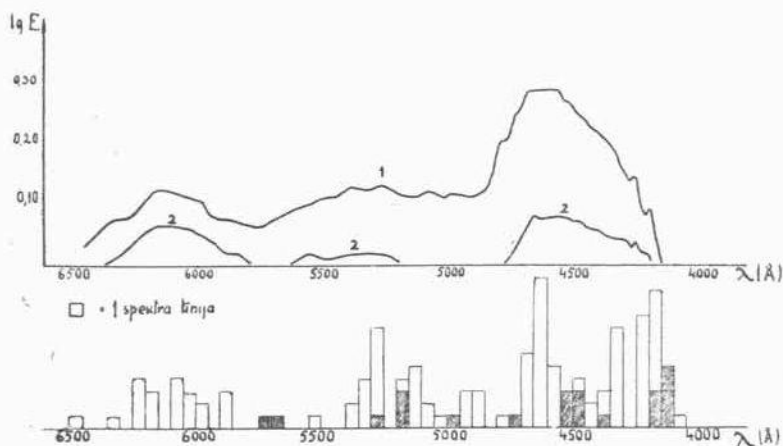
1. Разработан метод объемного определения алифатических вторичных (кроме диметиламина) и третичных аминов.

2. Тетрафенилбораты первичных аминов обладают большой растворимостью и из них более менее удовлетворительно удалось определить только бутиламин.

ЛИТЕРАТУРА

- G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert, P. Raff, Lieb. Ann. 563, 110 (1949).
- P. Raff, W. Brotz, Z. anal. Ch. 133, 241 (1951).
- W. Rüdorff, H. Zannier, Z. anal. Ch. 137, 1 (1952).
- H. Flaschka, A. Holasek, A. M. Amin, Z. anal. Ch., 188, 61 (1953).
- H. W. Spier, Z. Biochem. 322, 467 (1952).
по Z. anal. Ch. 138, 126 (1953).
- H. Flaschka, H. Abdine, Z. anal. Ch. 141, 415 (1955).
- O. E. Schultz, G. Mayer, Dtsch. Apotheker-Ztg. 92, 358 (1952).
по Z. 1952, 6899.
- O. E. Schultz, H. Goerner, Dtsch. Apotheker-Ztg. 93, 585 (1953).
по Р. Ж. Хим. 1954, 22298, Z. anal. Ch. 141, 392 (1954).
- H. Flaschka, A. Holasek, A. M. Amin, Arzneimittelforsch. 4, 38 (1954).
- W. Rüdorff, H. Zannier, Angew. Chemie, 66, 638 (1954).
- А. Ф. Иевиньш, Э. Ю. Гудринице, ЖАХ 11, 735, 1956.
- H. Flaschka, A. M. Amin, A. Holasek, Z. anal. Ch. 138, 241 (1953).
- W. Geilmann, W. Gebauer, Z. anal. Ch. 139, 161 (1953).
- M. Köbler, Z. anal. Ch. 138, 9 (1953).
- А. Ф. Иевиньш и Э. Ю. Гудринице, ЖАХ, 9, 270, 1954.

atrodas tādā enerģētiskā līmenī, ka ierosinātājas gaismas enerģijas pietiek lai to paceltu augstākā līmenī un 2) molekulas skeletam jābūt pietiekoši stingram, lai aizkavētu ieguldīt saņemto elektronu pārejas enerģiju atomu svārstībās. Kas tie ir par elektroniem, kuri dod bemita luminescenci? Pētījumi, kas bija agrāk izdarīti ar alumīnija baziskiem chlorīdiem un ar alumīnija chlorīda kristalhidratu pamudināja pārbaudīt, vai arī šinī gadījumā nav darišana ar paša alumīnija elektroniem. Tādēļ salīdzinājam bemita un baierita luminescences intensitātes liknes ar Al III un Al III emisijas spektriem (7, 8), ka tas parādīts 1. zīmējumā apakšā. Stabiņu



1. zīm.

augstums rāda spektra līniju skaitu 50\AA intervalā. Stabiņu daļa ar svītriņam attiecas uz Al III, bet bez svītriņām uz Al II spektru. Kā redzams, ir pilnīga sakrišana starp līknes maksimumiem no vienas puses un līniju sablīvējumu dotā spektra daļā no otras. Uz luminescences spektra protams nav redzamas atsevišķas līnijas, jo molekulu spektros elektronu pārejas līnijas tiek maskētas ar atomu svārstību joslām. Arī šinī gadījumā daļa enerģijas tiek patērēta svārstībām, jo filtra caurlaidības rajons $405\text{--}281\text{ m}\mu$ atbilst enerģijām $3,07\text{--}4,11\text{ eV}$ bet luminescences rajons $600\text{--}410\text{ m}\mu$ atbilst $2\text{--}3\text{ eV}$ enerģijām.

No luminescences intensitātes līknes maksimuma sakrišanas ar Al II emisijas spektra līniju sablīvējumu jāsecina, ka bemita molekulā (AlOOH) alumīnijs ir vienreiz ionizēts, t. i., tam klāt ir divi valences elektroni, bet trešā nav¹⁾, jo Al II spektrs attiecas

¹⁾ Protams, alumīnijs arī šē ir trīsvērtīgs, tikai viena ir jonu saite, bet divas himeopolaras.

tieši uz šādu stāvokli. Tālāk, no attiecīgu spektru līniju salīdzināšanas ar termu schemām (9) izriet, ka luminescenci radošais otrais alumīnija elektrons atrodas tuvu jonizācijas robežai, 3,27—3,77 eV no tās, turpretim savā pamatstāvoklī (3S) šis elektrons atrodas 18,8 eV no jonizācijas robežas.

Kā redzams 1. zīmējumā, baierita luminescence ir daudz vājāka pa bēmita luminescenci. Tas, ka abu līkņu maksimumi atrodas vienādos spektru rajonos norāda, ka abos gadījumos ir aptuveni vienādas elektronu pārejas. Luminescences intensitātes starpībai par iemeslu ir tas, ka baierita molekulā ($\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$) elektronu pārejas enerģija vairāk tiek ieguldīta atomu svārstībās. Bēmita kristaliskais režģis pieder rombiskai sistēmai, bet baierita — monoklinai. Ikkatrs atoms, kuru iesaista molekulā, palielina svārstību brīvības pakāpju skaitu par 3. Jo lielāks brīvības pakāpju skaits, jo lielākas iespējas ieguldīt elektronu pārejas enerģiju svārstībās, izņemot gadījumu, kad jauna atoma uzņemšana molekulā sasniedz molekulas vaļīgās daļas. Labs piemērs te ir fenoltaleīns, kuram ir divi vaļīgi, tikai ar vienu saitī pie molekulas atlikuma saistīti fenola gredzeni; tas neluminescē (10). Turpretim ja starp šiem diviem gredzeniem ievada skābekļa atomu, kas tos sasaista, tad iegūst fluoresceīnu, kas kā zināms stipri luminescē.

Kā bēmitā un arī baieritā var būt vienreiz jonizēts alumīnijs, to netieši apstiprina dažu alumīnija bazisko sāļu gaismas absorbcijas mērījumi. Piemēram, $\text{AlCl}_3, \text{Al}(\text{OH})_3$ dod dzidrus šķīdumus līdz samērā augstai koncentrācijai (4N). Triju dažādu koncentrāciju absorbcijas līknes parādītas 2. zīmējumā. Pa ordinātu asi šie atlikts K/K_0 , t. i., molaro absorbcijas koeficientu attiecība. Aprēķins izdarīts sekojoši.

Kā zināms, pēc Bugera—Lamberta—Bēra likuma $I = I_0 e^{-kcd}$. Tas nozīmē, ka $\lg \frac{I_0}{I} = \frac{kcd}{2,303}$.

Izsakot $\lg \frac{I_0}{I}$ ar $\lg I_0 - \lg I = \Delta \lg I$, varam rakstīt

$$k = \frac{2,303 \cdot \Delta \lg I}{c \cdot d}$$

Pieņemot kādu K_0 par salīdzināšanas vienību dabūjam:

$$\frac{k}{k_0} = \frac{2,303 \cdot C_0 d_0 \Delta \lg I}{2,303 \cdot C \cdot d \cdot \Delta \lg J_0} = \frac{\Delta \lg I \cdot C_0}{\Delta \lg I_0 \cdot C}$$

Lielumi $\lg I$ iegūti grafiski pēc melnojumu markas raskturojošām līknēm dotajam viļņu garumam. K_0 — salīdzināšanas vienība pie $\lambda = 3307 \text{ \AA}$ 4N šķīdumam, kur $\Delta \lg I_0 = 0,17$.

2 zīmējuma apakšā, tāpat ka 1. zīmējumā, dots Al II un Al III spektru līniju sablīvējums. Kā redzams, absorbcija pieaug līdz ar

А. Гроскауфманис, А. Вейс, У. Алкснис

О ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ГИДРАТА ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

Были приготовлены три модификации гидрата окиси алюминия: бемит, байерит и гидраргилит и испытаны на люминесценцию. Оказалось, что бемит при облучении ультрафиолетовым светом дает довольно заметную люминесценцию, байерит гораздо более слабую, а гидраргилит совсем не люминесцирует. Найдено, что три максимума кривой интенсивности люминесценции бемита и байерита совпадают по области спектра со скоплением линий эмиссионного спектра $Al\ II$. Далее было исследовано поглощение света основным хлоридом алюминия $AlCl_3 \cdot Al(OH)_3$ в ультрафиолетовой области спектра и найдено, что интенсивное поглощение тоже начинается в области скопления линий эмиссионного спектра $Al\ II$. В силу перемещения начала поглощения в длинноволновую сторону по мере увеличения концентрации, представляется возможным распространить поглощение на фиолетовую и синюю область спектра $4000 - 4500 \text{ \AA}$, где в спектре $Al\ II$ имеется 31 линия. Так авторы объясняют желтоватый цвет геля $4 Al(OH)_3 - 3 H_2O$ и $8 Al(OH)_3 - 7 H_2O$ наблюдаемый Краутом и Хюмме.

Ю. Р. Балодис

СОПРОТИВЛЕНИЕ ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ, ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОРРОЗИЯ АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРАХ СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ

I. ВВЕДЕНИЕ

Изучение процесса торможения коррозии представляет теоретический интерес и имеет большое народно-хозяйственное значение. В настоящее время можно считать общепризнанным, что при торможении коррозии решающую роль играют фазовые пленки продуктов коррозии, слои поверхностных соединений или адсорбционные слои на поверхности металлов. Одной из важных характеристик этих пленок и слоев должно быть их омическое сопротивление. К сожалению, однако, вопрос правильной методики измерения этой величины еще нельзя считать решенным.

В настоящей работе скорость коррозии сопоставляется с величиной названной нами омическим сопротивлением пограничного слоя ρ и измеряемой по предложенному нами методу, описанному в предыдущем нашем сообщении [1].

II. МЕТОДИКА

Опыты проводились с алюминием в растворах $Al_2(SO_4)_3$ различных концентраций (5N — 0,0001N) при 20°C при свободном доступе воздуха, на образцах с незащищенной ватерлинией, с поверхностью 3 см², погруженной в 20 мл неподвижного электролита при постоянной ватерлинии. Измерения проводились после 1 — 10-дневного пребывания образцов в растворах. Для каждого количества дней брался отдельный образец, потому что после измерений эксперимент с тем же образцом не мог продолжаться. Одновременно с ρ и на тех же образцах измерялись электродный потенциал и скорость коррозии. Электрические измерения проводились при помощи специально приспособленного катодного осциллоскопа.

Электроды готовились из алюминиевой ленты, полученной от завода „ВЭФ“ вместе со следующими данными анализа: Fe — 0,13%, Cu — 0,10%, Si — 0,29%, Al — остальное (99,48%). Лента полировалась на мягкой тряпочной шайбе пастой следующего состава: Al_2O_3 — 63%, стеарин — 31%, вазелин — 2%, монтановый воск — 4%. После полировки остатки пасты смывались бензолом и из ленты, толщина которой 0,14 мм, стальными ножницами вырезывались электроды согласно рис. 1 (размеры

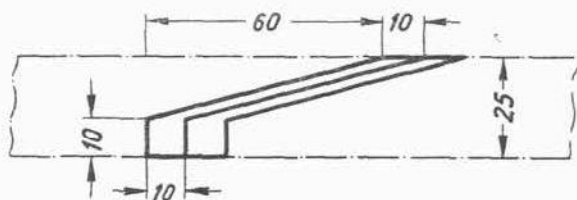


Рис. 1. Форма электродов и способ их вырезывания.

в миллиметрах). Получающаяся причудливая форма электродов обусловлена простотой вырезывания (два реза на электрод) и стопроцентным использованием ценной ленты. Затем электроды выравнивались разглаживанием между двумя листами бумаги, обезжиривались эфиром в течение 3 часов в аппарате Сокслета, быстро просушивались на воздухе и выдерживались в эксикаторе над $CaCl_2$ в течение 1—2 месяцев.

Растворы приготавливались на дважды дистиллированной воде из препарата $Al_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, чда, ГОСТ 3758-47.

Коррозия измерялась по изменению веса корродирующего металла. Корродировавший образец после извлечения из раствора немедленно клался на стеклянную пластинку и под струей воды зубной щеткой стиралась на металле слабо держащаяся часть продуктов коррозии. При быстрой коррозии остающаяся на металле часть продуктов коррозии составляла ничтожную долю от общей потери веса, и вышеупомянутый метод давал хорошие результаты. Однако при медленной коррозии приставшая к металлу и водой и щеткой несмываемая часть продуктов коррозии составляла настолько большую долю ничтожной потери веса, что результаты становились ненадежными. После обработки щеткой под струей воды образец споласкивался дистиллированной водой, вытирался фильтровальной бумагой, споласкивался эфиром, вытирался опять сухой фильтровальной бумагой и через 1—2 часа лежания на воздухе взвешивался на аналитических весах, дающих точность единичного взвешивания $\pm 0,1$ мг. При десятикратном взвешивании образца перед коррозией и после коррозии одними и теми же разновесами (накладываются

автоматически), для среднего результата изменения веса Δg достигалась точность $\pm 0,01$ мг. Потеря веса образца рассчитывалась на 1 см^2 видимой поверхности электрода, погруженной в электролит, и была равна

$$\Delta s = \frac{(\Delta g \pm 0,01) \text{ мг}}{(L \pm 0,1) \text{ см}^2}.$$

В большинстве случаев погрешность измерений была меньше ошибки метода (неполное удаление продуктов коррозии) и на много меньше разброса отдельных результатов, получающегося вследствие неизбежной разнородности отдельных образцов. Поэтому погрешность измерений не рассчитывалась, а ошибки средних результатов оценивались графически по средней (выравненной) кривой и разбросу точек.

Когда неприменимость метода становилась очевидной, измерения коррозии не проводились.

Методика измерения омического сопротивления пограничного слоя описана в нашем предыдущем сообщении [1].

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коррозия Al в растворах $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Кривые изменения веса образца $\Delta s \frac{\text{мг}}{\text{см}^2}$ показаны на рис. 2.

Обращают на себя внимание следующие факты.

- 1) На шестой день скорость коррозии является максимальной в 2N растворе.
- 2) Во всех растворах, за исключением 5N, коррозия протекает с максимальной скоростью в течение первого дня.
- 3) На кривой 0,05 N раствора образуется максимум при времени равном семи дням. Форма этого максимума показывает на резкое изменение скорости коррозии вследствие прочного прилипания продуктов коррозии к электроду (вес электрода увеличивается, а потом изменение веса продолжается по другой кривой). Соседние кривые показывают, что, очевидно, такие максимумы образуются и при других концентрациях и что, чем меньше концентрация, тем быстрее наступает перелом в скорости коррозии. Так, на кривой 0,1 N раствора заметно образование максимума через 9—10 дней, а на кривых 0,02 N и 0,01 N растворов неизбежно должны быть максимумы в течение первого дня.
- 4) В растворах с концентрацией $< 0,01$ N изменение веса находится в пределах точности взвешивания, и применяемый в настоящей работе гравиметрический метод отказывает.

При коррозии замечаются следующие качественные особенности. В 5 N растворе образец растворяется с выделением очень мелких пузырьков водорода, и получается равномерно травленная (матовая) поверхность электрода, при более длительной коррозии — с желтоватым перламутровым оттенком. С понижением

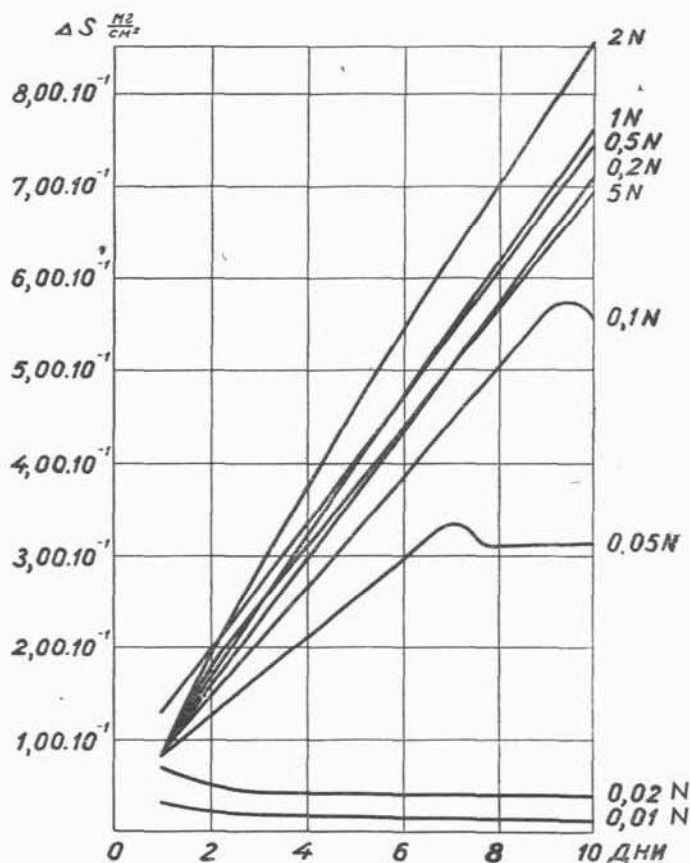


Рис 2. Изменение веса ΔS образцов алюминия в растворах $Al_2(SO_4)_3$.

концентрации выделение пузырьков уменьшается. В 0,5N растворе еще изредка выделяется по отдельному мелкому пузырьку, а в еще более разбавленных растворах изредка обнаруживается по отдельному мелкому пузырьку, прилипшему к электроду. При понижении концентрации увеличивается блеск электрода, и желтоватый оттенок переходит в яркие интерференционные цвета (начиная с 0,05 N через 9—10 дней). Начиная с 0,01 N раствора

становится заметным увеличение блеска только глубже погруженных участков электрода. Наконец небольшая матовость образуется только около ватерлинии, а остальная поверхность электрода остается блестящей.

2. Потенциал Al в растворах $Al_2(SO_4)_3$

Кривые потенциал e_{Al} — время при различных концентрациях $Al_2(SO_4)_3$ показаны на рис. 3. Обращают на себя внимание следующие факты.

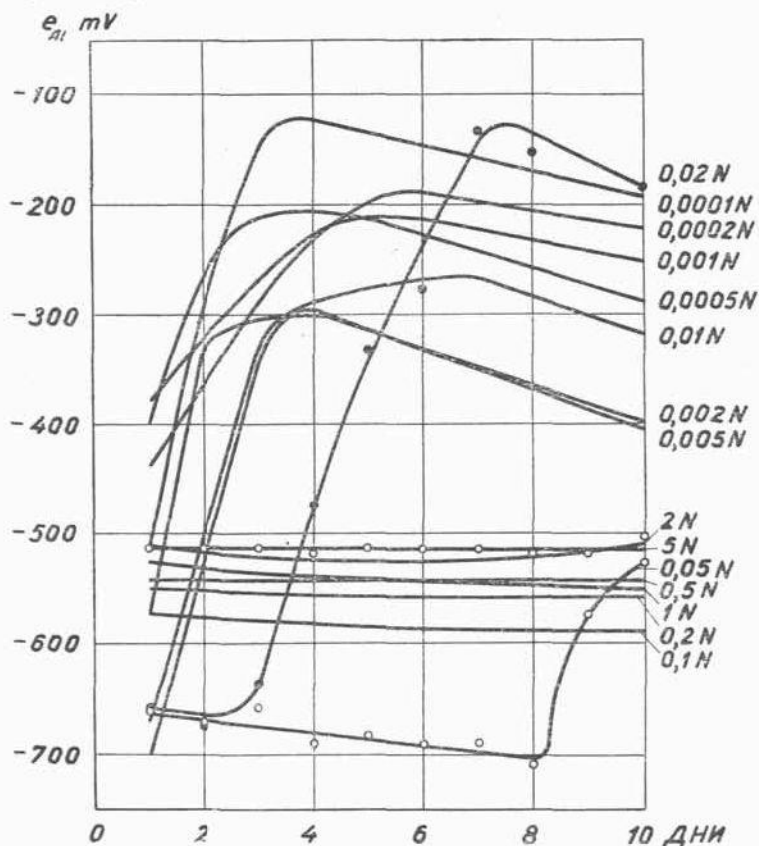


Рис. 3. Электродный потенциал алюминия e_{Al} в растворах $Al_2(SO_4)_3$.

Кривые делятся на две основные группы. К первой группе принадлежат кривые для 5 N — 0,2 N растворов. Характерным для этой группы является отсутствие перегиба и образование

тесного пучка кривых с малым разбросом точек, пример которого показан для кривой 5 N раствора. Растворы этой группы дают сравнительно тесный пучек кривых также на диаграмме коррозии (рис. 2).

Ко второй группе принадлежат растворы с концентрациями $< 0,1$ N. Характерным для кривых этой группы является наличие двух уровней потенциала и переход от отрицательного уровня (нижнего) к положительному (верхнему). Разброс точек на нижнем уровне невелик (показан для кривой 0,05 N раствора), а на верхнем — очень большой, и для кривой 0,0005 N раствора он достигает даже ± 110 mV. По этой причине верхние части некоторых кривых весьма трудно провести и они являются весьма приближенными. Разброс точек характеризуется пределами ошибок, отмеченными на рис. 5. Очевидно, что чем меньше концентрация, тем раньше образуется перегиб. Растворы второй группы дают кривые с максимумами на диаграмме коррозии. Характерно, что поворот кривой потенциала вверх отстает по времени от максимума на кривой диаграммы коррозии. Это положение явно видно из кривых для 0,05 N и 0,02 N растворов. По этой же причине на кривой потенциала для 0,1 N раствора в пределах 10 дней не обнаруживается поворота вверх, хотя на диаграмме коррозии в конце кривой для этого раствора имеется максимум. Кривая для 0,1 N раствора является как бы переходной между обеими группами и стоит ближе ко второй группе: на это указывает также резкое отличие в разбросе точек этой кривой и в разбросе точек кривых первой группы.

3. Омическое сопротивление пограничного слоя Al в растворах $Al_2(SO_4)_3$

Зависимость логарифма омического сопротивления ρ от времени при различных концентрациях $Al_2(SO_4)_3$ показана на рис. 4. Обращают на себя внимание следующие факты.

1) При тех же самых концентрациях, при которых образуются две группы кривых потенциала на рис. 3, образуются и два пучка кривых на графике омического сопротивления. Уровни сопротивлений обеих пучков разнятся между собой примерно на два порядка.

2) При концентрациях нижнего уровня идет быстрая коррозия (см. рис. 2), очевидно с водородной деполяризацией (при более высоких концентрациях этого уровня выделяется водород). Можно принять, что на верхнем уровне коррозия идет с кислородной деполяризацией. При концентрациях верхнего уровня скорость коррозии при помощи применяемой в настоящей работе

методики неопределима, однако 2 рисунок и качественные наблюдения показывают, что вполне возможно уменьшение скорости коррозии на несколько порядков. Отсюда возникает вопрос, — не является ли скорость коррозии обратно пропорциональной омическому сопротивлению пограничного слоя при прочих равных условиях?

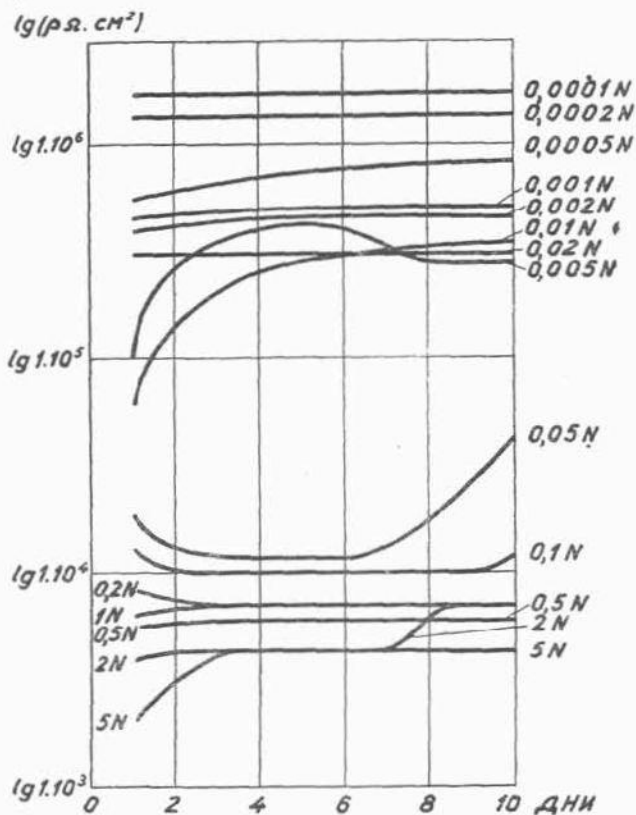


Рис. 4. Логарифм сопротивления пограничного слоя $\lg \rho$ алюминия в растворах $\text{Al}_2(\text{SC}_4)_3$.

3) Переходной кривой от нижнего пучка к верхнему является кривая для 0,05 N раствора. Этот же самый раствор дает максимум на кривой коррозии (рис. 2) и отстающий по времени перегиб кривой потенциала (рис. 3). Характерно, что поворот кривой омического сопротивления вверх совпадает по времени с поворотом кривой коррозии вниз.

Сравнение кривых для 0,05 N раствора на рисунках 2 и 4 очень убедительно качественно доказывает, что с увеличением

омического сопротивления пограничного слоя скорость коррозии уменьшается.

Разброс точек для кривых рисунка 4 характеризуется пределами ошибок, показанными на рис. 5.

4. Сопоставление скорости коррозии, потенциала и сопротивления пограничного слоя для Al в растворах $Al_2(SO_4)_3$

На рис. 5 сопоставлены логарифм сопротивления пограничного слоя $\lg \rho$, потенциал e_{Al} и логарифм скорости коррозии $\lg v$, в зависимости от логарифма концентрации раствора $\lg c$. Все три величины взяты после шестидневного пребывания образцов в растворе и определены по выравненным кривым на шестой день. Делалось это потому, что таким образом получается наиболее точный средний результат, ибо известен ход кривой на большой протяженности в обоих направлениях. Скорость коррозии v рассчитана по кривым рисунка 2 как $\frac{d \Delta s}{dt}$ для точки с абсциссой равной шести дням (t — время в днях), и полученные величины сведены в таблицу № 1.

Таблица 1

Потенциал e_{Al} , скорость коррозии v и сопротивление пограничного слоя ρ через 6 дней для растворов $Al_2(SO_4)_3$ различных концентраций с

$c \frac{\text{г/л}}{\text{л}}$	$e_{Al} \text{ V}$	$v \frac{\text{мг}}{\text{см}^2 \cdot \text{день}}$	$\rho \Omega \cdot \text{см}^2$
0,0001	$-0,14 \pm 0,05$	—	$(1,7 \pm 0,5) \cdot 10^6$
0,0002	$-0,19 \pm 0,10$	—	$(1,2 \pm 0,5) \cdot 10^6$
0,0005	$-0,22 \pm 0,11$	—	$(8 \pm 2) \cdot 10^5$
0,001	$-0,22 \pm 0,09$	—	$(5,0 \pm 1,5) \cdot 10^5$
0,002	$-0,33 \pm 0,06$	—	$(4,5 \pm 1,5) \cdot 10^5$
0,005	$-0,33 \pm 0,07$	—	$(4,5 \pm 1,0) \cdot 10^5$
0,01	$-0,27 \pm 0,08$	—	$(2,9 \pm 0,7) \cdot 10^5$
0,02	$-0,24 \pm 0,04$	—	$(3 \pm 1) \cdot 10^5$
0,05	$-0,69 \pm 0,02$	$(4,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^4$
0,1	$-0,59 \pm 0,06$	$(5,8 \pm 1,7) \cdot 10^{-2}$	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^4$
0,2	$-0,56 \pm 0,01$	$(6,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	$(7,0 \pm 1,5) \cdot 10^3$
0,5	$-0,54 \pm 0,01$	$(6,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	$(6 \pm 1) \cdot 10^3$
1	$-0,54 \pm 0,01$	$(7,2 \pm 1,8) \cdot 10^{-2}$	$(7 \pm 1) \cdot 10^3$
2	$-0,525 \pm 0,005$	$(8,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	$(4,3 \pm 0,3) \cdot 10^3$
5	$-0,515 \pm 0,005$	$(6,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	$(4,3 \pm 0,5) \cdot 10^3$

Все ошибки определены по разбросу точек и на рис. 5 показаны тонкими линиями. Вместо самой скорости коррозии по оси отложен ее логарифм, чтобы получились ординаты, соответственные ординатам сопротивления пограничного слоя. Если скорость коррозии действительно обратно пропорциональна сопротивлению пограничного слоя, то при таком способе изображения должно получаться более или менее симметричное расположение кривых скорости коррозии и сопротивления пограничного слоя. Полной симметрии нельзя ожидать, поскольку скорость коррозии зависит и от других факторов. Рис. 5 несомненно показывает некоторые элементы симметрии между обеими кривыми, что говорит в пользу обратной пропорциональности между скоростью коррозии и омическим сопротивлением пограничного слоя при равных прочих условиях.

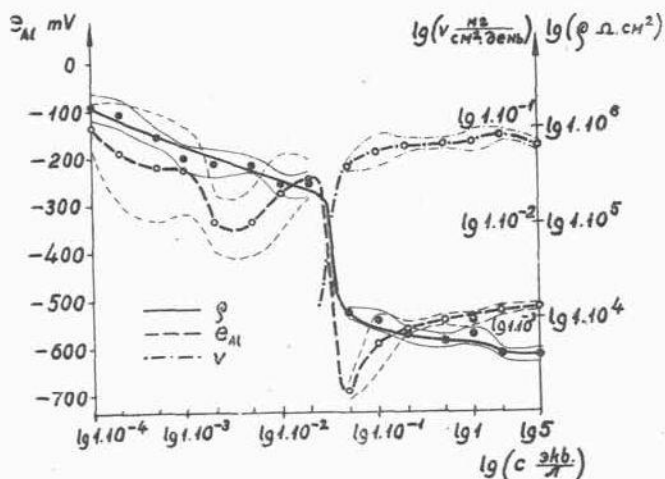


Рис. 5. Логарифм сопротивления пограничного слоя $\lg \rho$, электродный потенциал e_{Al} и логарифм скорости коррозии $\lg v$ в зависимости от логарифма концентрации $\lg c$ растворов $Al_2(SO_4)_3$.

Верхняя часть кривой потенциала получается весьма извилистой и может быть подвергнута выравниванию в пределах ошибок. Однако другие электролиты дают в этой области извилины такого же характера. Это заставляет думать, что извилины не являются результатом погрешностей, а имеют физический смысл, поэтому они не выравнены.

Совпадающий скачок на всех трех кривых рисунка 5 показывает, что все три величины являются сопряженными (в настоящей работе не ставится вопрос о том, который из этих факторов является первичным и которые вторичными). По ходу верхней

части кривой сопротивления пограничного слоя и по качественным наблюдениям в ходе опытов ясно, что в растворах, соответствующих этим участкам кривых, скорость коррозии продолжает уменьшаться с уменьшением концентрации. Это значит, что общий ход кривой потенциала на верхнем участке является обратным ходу потенциала на нижнем участке по сравнению как с кривой сопротивления пограничного слоя, так и с кривой скорости коррозии. Отсюда, в свою очередь, вытекает, что количество сопряженных факторов не ограничивается только тремя вышеупомянутыми.

Можно думать, что совпадающий перегиб на кривых рисунка 5 связан с переходом от водородной деполяризации (на нижнем уровне кривых) к кислородной деполяризации (на верхнем уровне).

ВЫВОДЫ.

1. Разработанный нами метод определения омического сопротивления пограничного слоя [1] применен для Al в растворах $Al_2(SO_4)_3$ и полученные данные сопоставлены с одновременно измеренной скоростью коррозии и электродным потенциалом.

2. Полученные результаты указывают на обратную пропорциональность между скоростью коррозии и омическим сопротивлением пограничного слоя. Этот вывод, однако, еще должен быть подтвержден более обширным опытным материалом, что мы и сделаем в наших дальнейших сообщениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Р. Балодис, Latvijas Valsts Universitātes zinātniskie raksti IX, Ķīmijas fakultāte III, 89 (1956).

Г. Я. Ванаг

ЛИГНИН КАК РЕАКТИВ НА АРОМАТИЧЕСКИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Ранее нами было показано (1), что лигнин, напр., в форме древесных стружек или газетной бумаги, может служить реактивом на амины, так как со многими из них дает характерные окрашивания. Положительную реакцию дают первичные ароматические амины—ариламины, $ArNH_2$, арилалкиламины, $ArNHAlk$ и диариламины, $ArNHAr$. Реакция наиболее чувствительна при проведении ее в разбавленной соляной кислоте, а также в растворах спирта или ледяной уксусной кислоты, подкисленных несколькими каплями концентрированной соляной кислоты. Алифатические амины, за редкими исключениями, никакого окрашивания с лигнином не дают.

Ароматические нитросоединения в соляной или ледяной уксусной кислоте, при действии на них многих металлов, хорошо восстанавливаются до первичных аминов. А так как последние дают особенно интенсивные окрашивания с лигнином, то казалось возможным использовать эту реакцию и как качественную реакцию на ароматические нитросоединения.

Систематическое изучение восстановления нитросоединений различными металлами в различных условиях было нами проведено при разработке реакции на ароматические нитросоединения при помощи биндона (2). Правда, по самой сути реакции, там можно было проводить восстановление только в ледяной уксусной кислоте, причем лучшим восстановителем оказалась цинковая пыль. Здесь имеются более широкие возможности, так как восстановление можно вести еще и в водной и спиртовой среде в присутствии минеральной кислоты. Однако оказалось, что все основные выводы, полученные нами в упомянутой работе (2), имеют силу и в данном случае. Отсылая интересующихся деталями процесса восстановления к упомянутой работе, коротко остановимся только на результатах восстановления нитросоединений, проведенного с целью использования полученных растворов для открытия образовавшихся аминов при помощи лигнина.

Из металлов наиболее пригодными оказались олово и цинк.

Обычно мы давали предпочтение цинку, так как с ним реакция происходила быстрее и чувствительность реакции оказалась не меньшей, чем с оловом.

Проведение реакции. Нитросоединение обливают разбавленной соляной кислотой, прибавляют гранулированный цинк и кипятят до растворения нитросоединения и обесцвечивания раствора. Затем раствор сливают с избытка цинка в другую пробирку, в которой находятся древесные стружки или опилки (лучше всего хвойных деревьев) или просто полоска простой бумаги, напр., газетной. Жидкость нагревают до кипения и оставляют. Стружки или бумажка скоро окрашиваются в определенный цвет. В случае надобности бумажку можно вынуть из раствора, ополоскать и высушить на воздухе, чтобы точно установить окраску (см. таблицу).

Избыток соляной кислоты нежелателен, так как гидролизует бумагу; она принимает сероватый оттенок и становится хрупкой. Недостаток соляной кислоты, в свою очередь, уменьшает чувствительность реакции.

Очень хорошо происходит восстановление гранулированным цинком в спиртовом растворе в присутствии нескольких капель концентрированной соляной кислоты. Хорошие результаты получаются и в ледяной уксусной кислоте, к которой тоже прибавляется несколько капель соляной кислоты.

Известно, что амины в наиболее чистом виде получают при восстановлении оловом и соляной кислотой, между тем как восстановление цинком дает хлорсодержащие амины (3). Но так как эти последние тоже дают окрашивание с лигнином, то образование хлорсодержащих аминов не мешает реакции и в общем не снижает чувствительности, ибо нитрогруппа в конце концов все же полностью восстанавливается до аминокгруппы.

Реакция с ди- и полинитросоединениями обычно менее чувствительна, чем с моонитросоединениями.

Влияние функциональных групп на чувствительность реакции с лигнином в общем такое же, как и в реакции с биноном. Галогены и оксигруппы мало влияют на чувствительность, карбоксильные и особенно сульфогруппы ее несколько снижают (см. таблицу).

Иногда реакцией с лигнином можно распознать и отдельные изомеры. Так, напр., в предыдущей работе (1) было показано, что каждый фенилендиамин дает с лигнином отличное окрашивание: Соответствующие фенилендиаминны образуются и при восстановлении орто-, мета- и парадинитробензолов и нитранилинов, поэтому при помощи лигнина можно различить и эти изомеры.

Для некоторых редких нитросоединений реакция с лигнином мало чувствительна или даже отрицательна по той причине, что

Т а б л и ц а

Окраска газетной бумаги после восстановления нитросоединений

Нитросоединение	Окраска после восстановления 0,1 н. раствора нитросоединения	Предельная концентрация*) нитросоединения, при которой после восстановления еще наблюдается окраска (н.)
Нитробензол	оранжевожелтая	0,0005
o-Нитротолуол	оранжевожелтая	0,001
p-Нитротолуол	оранжевая	0,001
o-Нитродифенил	оранжевая	
p-Нитродифенил	краснооранжевая	
o-Нитротрифенилметан	желтая	
α -Нитронафталин	краснокоричневая	0,001
β -Нитронафталин	оранжевокоричневая	0,0001
2-Нитрофлуорен	оранжевая	
o-Хлорнитробензол	светлооранжевая	0,001
m-Хлорнитробензол	оранжевая	0,001
p-Хлорнитробензол	оранжевая	0,001
2-Хлор-4-нитротолуол	оранжевая	0,0001
p-Бромнитробензол	оранжевая	0,0001
m-Нитробензилхлорид	оранжевая	0,0001
p-Нитробензилбромид	оранжевая	0,00005
p-Нитробензилцианид	оранжевая	0,0005
o-Нитрофенол	коричневооранжевая	0,0001
m-Нитрофенол	темнооранжевая	0,0001
p-Нитрофенол	темнооранжевая	0,0001
3-Нитро-4-окситолуол	оранжевая	
o-Нитро-p-крезол	оранжевокоричневая	0,00005
o-Нитроанизол	оранжевая	0,001
p-Нитроанизол	темнооранжевая	0,0005
3-Нитроализарин	коричневая	
o-Нитроацетанилид	краснокоричневая	
p-Нитроацетанилид	темнооранжевая	
1-Нитро- β -ацетнафталид	фиолетовооранжевая	

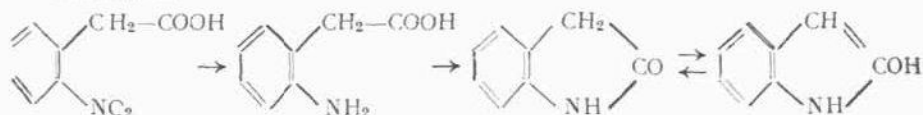
*) Если в этой графе предельная концентрация не указана, значит употреблялся раствор нитросоединения неопределенной концентрации.

Нормальность раствора определялась по количеству аминогрупп, могущих образоваться при восстановлении нитросоединения. Так, напр., нормальный раствор нитробензола-молярный, динитробензола-полумолярный, тетранитродифенилметана — 0,25 молярный, нитранилина — полумолярный, а нитроацетанилида — молярный, ибо только нитрогруппа восстанавливается до аминогруппы, а ацетильная группа не расщепляется и как таковая окраски с лигнином не дает.

Нитросоединение	Окраска после восстановления 0,1 н. раствора нитросоединения	Предельная концентрация нитросоединения, при которой после восстановления еще наблюдается окраска (н.)
p-Нитро-о-ацетотолуид	желтооранжевая	0,001
o-Нитранилин	коричневая	0,001
m-Нитранилин	темнооранжевая	0,0001
p-Нитранилин	краснооранжевая	0,0001
m-Нитробензолсульфокислота	оранжевая	0,001
p-Нитрофениларсиновая кислота	оранжевая	0,001
o-Нитробензальдегид	оранжевая	0,0005
o-Нитробензойная кислота	коричневооранжевая	0,01
m-Нитробензойная кислота	оранжевая	0,001
p-Нитробензойная кислота	краснооранжевая	0,001
p-Нитробезонитрил	темнооранжевая	0,0001
o-Нитрофенилуксусная кислота	темножелтая	0,01
m-Нитрокоричневая кислота	оранжевая	0,0001
Нитрил α -фенил-нитрокоричневой кислоты	нет окрашивания	
4-Нитрофтальмид	оранжевая	0,0005
p-Нитродифениламин	краснокоричневая	0,00005
o-Динитробензол	коричневая	0,005
m-Динитробензол	темнооранжевая	0,005
Динитротолуол	коричневооранжевая	0,0001
1,5-Динитронафталин	сероватокоричневая	
1,8-Динитронафталин	сероватокоричневая	
o-Динитростильбен	серооатожелтая	
2,7-Динитрофлуорен	бордокрасная	
Хлор динитробензол (1:2:4)	коричневая	0,0001
Бром динитробензол (1:2:4)	коричневая	0,0001
α -Динитрофенол	оранжевокоричневая	0,0005
β -Динитрофенол	коричневая	0,0005
γ -Динитрофенол	краснокоричневая	
2,4-Динитрорезорциин	коричневая	0,0001
Динитроанизол	оранжевая	0,0001
Динитрофенантренхинон	вишневокрасная	
Динитробензойная кислота	коричневооранжевая	0,0001
Тринитробензол	оранжевокоричневая	0,001
Тринитротолуол	оранжевокоричневая	0,001

Нитросоединение	Окраска после восстановления 0,1 н. раствора нитросоединения	Предельная концентрация нитросоединения, при которой после восстановления еще наблюдается окраска (н.)
Пикриновая кислота	коричневая	0,0005
Тринитрокрезол	оранжевая	0,001
Тринитрорезорцин	коричневая	0,001
Тринитронафталин	сероватозеленая	0,001
Тринитробензойная кислота	коричневая	0,0005
Тетранитродифенилметан	оранжевожелтая	0,0001
1,2,3-Нитротолуидин (CH ₃ : NH ₂ : NO ₂ : 1: 2: 3)	коричневая	0,0001
1,2,4-Нитротолуидин	серокоричневая	0,0001
1,2,5-Нитротолуидин	коричневокрасная	0,0001
1,4,2-Нитротолуидин	желтооранжевая	0,0001
1,4,3-Нитротолуидин	коричневая	0,0005
n-Нитро-о-аминобензойная кислота	оранжевожелтая	
n-Нитро-о-ацетиламинобензойная кислота	оранжевожелтая	
4-Нитро-о-фенилендиамин	краснокоричневая	
m-Нитродиметиланилин	оранжевая	
m-Нитрофенилглицин	оранжевая	
Тринитроанилин (пикарамид)	розовокрасная	0,0001
Нитрозогимол	коричневая	0,001
β-Нитрозо-α-нафтал	оранжевая	0,001
α-Нитрозо-α'-нафтал	коричневокрасная	0,0005
Нитрозорезорцин	краснокоричневая	
Динитрозорезорцин	коричневая	

образовавшееся аминсоединение легко циклизуется, напр., при восстановлении о-нитрофенилуксусной кислоты образуется о-аминофенилуксусная кислота, которая может циклизоваться в оксиндол:



Аналогичная циклизация происходит и при восстановлении нитрила α-фенил-о-нитрокоричной кислоты и некоторых других соединений.

Реакция с лингином может служить хорошим дополнением реакции с биндоном на нитрогруппу и на аминогруппу, уже вошедшей в аналитическую практику (4). Первичные ароматические амины обычно дают с биндоном синее окрашивание, алифатические — фиолетовое (5), но по окраске не всегда можно точно сказать, имеем ли мы дело с ароматическим или алифатическим амином. Для этого лучше всего к раствору, содержащему амин в ледяной уксусной кислоте, прибавить каплю концентрированной соляной кислоты, немного еще прокипятить (если исследовалось нитросоединение), а потом раствор слить с цинка на полоску газетной бумаги. Появление окрашивания указывает на ароматический амин (или соответственно ароматическое нитросоединение), отсутствие окрашивания — на алифатический амин.

Реакция с лингином, конечно, не является специфичной только для нитросоединений, так как и другие соединения, могущие при восстановлении дать первичную ароматическую аминогруппу, тоже дают положительную реакцию, напр., нитрозо-, азо- и гидразосоединения, а также арилгидразины и некоторые другие соединения.

В выполнении данной работы принимали участие дипломанты Р. Шкудитис, В. Платиере и Л. Скумбния.

ВЫВОДЫ

Лингин, лучше всего в виде полоски простой (газетной) бумаги, является реактивом на ароматические нитросоединения. Для проведения реакции нитросоединение восстанавливают цинком в водном или спиртовом растворе или в растворе ледяной уксусной кислоты в присутствии небольшого количества концентрированной соляной кислоты. Раствор сливают с избытка цинка на полоску простой бумаги, причем последняя постепенно приобретает желтую, оранжевую, красную или коричневую окраску.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Я. Ваняг, Ж. анал. хим. 5, 110 (1950).
2. G. W a n a g, Zeitsch. analyt. Chem. 126, 21 (1943).
3. В. О. Лукашевич, ЖОХ, 7, 2209 (1937).
4. К. Бауер, Анализ органических соединений, М. 1953, стр. 142.
5. G. W a n a g, Zeitschr. analyt. Chem. 113, 21 (1938); 119, 413 (1940); 122, 119, (1941).

Г. Я. Ванаг, А. К. Арен

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-БРОМ-2-ФЕНИЛИНДАНДИОНА-1,3 С ПЕРВИЧНЫМИ АМИНАМИ

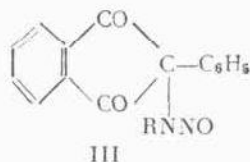
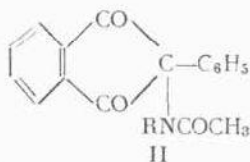
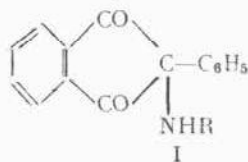
Мы уже некоторое время занимаемся изучением производных 2-фенилиндандиона-1,3, содержащих в положении 2 замещенную аминогруппу (1). Подобные соединения могут представлять известный фармакологический интерес, так как по существу являются аминокетонами, а физиологическая активность многих аминокетонов общеизвестна. С другой стороны, 2-фенилиндандион-1,3 приобрел в новейшее время фармакологический интерес: он является эффективным антикоагулянтом крови и находит все возрастающее применение в медицинской практике. В литературе имеется не мало сведений, что и другие производные индандиона часто являются физиологически активными соединениями. Некоторые приготовленные нами ранее производные 2-фенилиндандиона-1,3 проверялись в Институте экспериментальной медицины Академии наук Латвийской ССР на их физиологическую активность, причем предварительные опыты показали, что часть из них обладает спазмолитическим или атропиноподобным действием. Недавно Заугт и Хорром (2) синтезировали ряд производных 3-фенил-2-аминоиндандиона с целью проверки их физиологической активности. Оказалось, что эти вещества были физиологически неактивными. Так как синтезированные нами вещества показывают известную активность, видно, эту активность обуславливает индандионовая группировка.

Все эти доводы казались нам достаточно вескими, чтобы продолжать систематические поиски новых физиологически активных веществ в группе индандиона.

Недавно мы описали взаимодействие 2-бром-2-фенилиндандиона-1,3 с некоторыми вторичными и третичными аминами (1). Ранее приготовлен ряд соответствующих производных и с первичными аминами (3—5). Эти исследования обычно не носили систематического характера и полученные соединения в общем охарактеризованы очень скупо. С целью получения соединений с возможной физиологической активностью, а также для

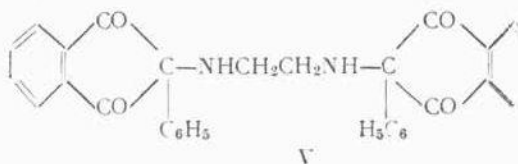
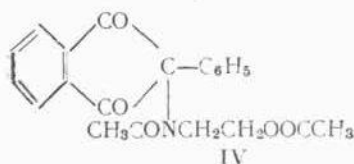
выяснения влияния отдельных радикалов на эту активность, мы приготовили ряд новых продуктов конденсации 2-бром-2-фенилиндандиона-1,3 с первичными аминами.

Уже раньше была приготовлена (4) хлористоводородная соль 2-пропиламино-2-фенилиндандиона-1,3 и выделено само основание ($IR = C_3H_7$) в виде густого желтого масла. Нам удалось теперь получить его в виде зеленоватожелтых кристаллов с т. пл. $71 - 73^\circ$. Для его охарактеризования приготовлено соответствующее ацетильное производное ($IR = C_3H_7$). Получен также 2-этиламино-2-фенилиндандион-1,3 ($IR = C_2H_5$) и его ацетильное производное ($IR = C_2H_5$). Ацетильные производные — бесцветные нейтральные вещества.



Представляло интерес ввести в молекулу фенилиндандиона оксиэтиламиновую группу. Для этого 2-бром-2-фенилиндандион-1,3 конденсировался с этаноламином. Для получения хороших результатов необходимо употреблять свежеперегнанный этаноламин, сухие растворители и устранить влияние влаги воздуха. Таким образом была получена белая хлористоводородная соль 2- β -оксиэтиламино-2-фенилиндандиона ($IR = CH_2CH_2OH$); она хорошо растворяется в воде и спирте (хуже в абсолютном спирте), трудно в других органических растворителях.

Действием аммиака на водный раствор соли выделено свободное основание — светлого зеленоватожелтого цвета. При действии азотистой кислоты оно дает соответствующее нитрозосоединение ($IR = CH_2CH_2OH$), а при действии хлористого ацетила — диацетильное производное (IV). Оба эти соединения белого цвета.



При взаимодействии бромфенилиндандиона с циклогексиламиноном получена белая хлористоводородная соль 2-циклогексиламино-2-фенилиндандиона-1,3 ($IR = \text{циклогексил}$). Свободное основание желтого цвета, а соответствующие нитрозо и ацетильные производные — белого цвета.

С фармакологической точки зрения было интересно сочетание фенилиндандиона с физиологически активным β -фенилизопропиламином (фенамином). Реакция проведена обычным порядком и дает с хорошим выходом белую хлористоводородную соль 2-(β -фенилизопропиламино)-индандиона-1,3

(I R = $\text{CH} \begin{pmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \text{C}_6\text{H}_5 \end{pmatrix}$). Она трудно растворима в воде и легко гидролизуеться.

Взаимодействием бромфенилиндандиона с этилендиамином получен N, N'-бис-[2-фенилиндандион-1,3-ил (2)]-этилендиамин (V) в виде почти белых кристаллов с едва заметной зеленовато-желтой окраской. Соответствующие динитрозо- и диацетильное производные белого цвета.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Этиламино - 2-фенилиндандион-1,3 (I R = C_2H_5)

К водному раствору 2,7 г хлористоводородной соли 2-этиламино-2-фенилиндандиона-1,3 (4) при помешивании постепенно прибавляют водный раствор аммиака. Выпадает зеленоватожелтый осадок. После кристаллизации из спирта с добавкой активного угля получено 2 г зеленоватожелтых кристаллов 2-этиламино-2-фенилиндандиона-1,3 (84 % от теоретического). Т. пл. 128 — 129°.

Найдено %: N 5,32 . $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Вычислено %: N 5,28.

N-Ацетильное производное. Полученный 2-этиламино-2-фенилиндандион-1,3 кипятят с хлористым ацетилем до превращения зеленоватожелтого вещества в белое. Выливают в воду и белый осадок 2-(N-ацетилэтиламино)-2-фенилиндандиона-1,3 (I R = C_2H_5) кристаллизуют из спирта с добавкой воды. Т. пл. 182 — 183°.

Найдено %: N 4,77 . $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$. Вычислено %: N 4,57.

2-Пропиламинс-2-фенилиндандион-1,3 (I R = C_3H_7)

Аналогично предыдущему из 2,5 г хлористоводородной соли 2-пропиламино-2-фенилиндандиона-1,3 получено 1,8 г зеленоватожелтого основания, что составляет 81,7 % от теоретического. Т. пл. 71 — 73° (из спирта).

Найдено %: N 4,96 . $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2$. Вычислено %: N 5,01.

N-Ацетильное производное (I R = C_3H_7). Аналогично предыдущему. Белое мелкокристаллическое вещество. Т. пл. 238 — 240° (из спирта) с разложением.

Найдено %: N 4,33 . $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$. Вычислено %: N 4,36.

2-β-Оксиэтиламино-2-фенилиндандион-1,3
(I R = CH₂CH₂OH)

Хлористоводородная соль. К 10 г 2-бром-2-фенилиндандиона-1,3 (т. пл. 105°) в 50 — 75 мл сухого диоксана медленно в течение 1—1,5 часа прибавляют из капельной воронки 4 мл свеженерегнанного этаноламина в 75 мл сухого диоксана. Колбу и капельную воронку защищают от влаги воздуха хлоркальциевыми трубками. Жидкость окрашивается в зеленовато-желтый цвет и уже через 10—15 мин. на стенках колбы появляется кристаллический осадок бромистоводородной соли этаноламина. Колбу плотно закрывают и оставляют стоять в течение суток. Потом осадок этаноламиновой соли отфильтровывают и промывают на фильтре эфиром. К фильтрату добавляют 300—350 мл эфира и насыщают сухим хлористым водородом. Жидкость постепенно мутится и выпадает белый осадок хлористоводородной соли 2-β-оксиэтиламино-2-фенилиндандиона-1,3 или 2-этаноламино-2-фенилиндандиона-1,3. Если количество эфира достаточно, то раствор, после полного выделения соли, становится бесцветным. Осадок после промывки эфиром и высушивания в вакууме составляет 10,3—10,4 г (98—99% от теоретического). Белые мелкие кристаллы с т. пл. 195—198°. Хорошо растворяется в воде, спирте, труднее в абсолютном спирте и трудно в других органических растворителях. После кристаллизации из спирта с добавкой эфира выход 8,2—8,4 г (78—79% от теоретического). Т. пл. 202—203°.

Найдено %: N 4,60. C₁₇H₁₆O₃NCl. Вычислено %: N 4,42.

Основание. Получено из соли аналогично 2-этиламино-2-фенилиндандиону-1,3. Зеленоватожелтые кристаллы (из спирта). Т. пл. 115—116°. Хорошо растворяется в органических растворителях и кислотах.

Найдено %: N 5,07. C₁₇H₁₅O₃N. Вычислено %: N 4,98.

N-Нитрозопроизводное (III R = CH₂CH₂OH). Хлористоводородную соль 2-этаноламино-2-фенилиндандиона-1,3 растворяют при нагревании в ледяной уксусной кислоте и к теплomu раствору прибавляют нитрит натрия. После охлаждения жидкость разбавляют водой. Выпадает белое мелкокристаллическое N-нитрозопроизводное. После кристаллизации из спирта т. пл. 140—141°.

Найдено %: N 8,95. C₁₇H₁₄O₄N₂. Вычислено %: N 9,03.

Диацетильное производное (IV). Хлористоводородную соль 2-этаноламино-2-фенилиндандиона-1,3 растворяют при нагревании в ледяной уксусной кислоте и к раствору осторожно прибавляют избыток хлористого ацетила. Нагревают до кипения и дают охладиться. Выливают на лед или при охлаждении разбав-

ляют водой. Белый осадок. Кристаллизуют из спирта. Т. пл. 159,5—160,5°.

Найдено %: N 3,75 . C₂₁H₁₉O₅N. Вычислено %: N 3,84.

2-Циклогексиламинс-2-фенилиндандион-1,3.

(IR = циклогексил)

Хлористоводородная соль. К 10 г 2-бром-2-фенилиндандиона-1,3 в абсолютном эфире медленно по каплям прибавляют 6,6 г (8,05 мл) свежее перегнанного циклогексиламина в абсолютном эфире. Жидкость скрашивается в желтый цвет и скоро появляется чешуйчатый осадок хлористоводородной соли циклогексиламина. Затем осадок отфильтровывают, промывают эфиром и фильтрат насыщают сухим хлористым водородом. Выход 9,5 г (80,5% от теоретического) хлористоводородной соли 2-циклогексиламино-2-фенилиндандиона-1,3. Белые кристаллы с т. пл. 227—229° с разложением. После кристаллизации из спирта с добавлением эфира т. пл. 230—232° с разложением.

Найдено %: N 3,90 . C₂₁H₂₀O₂NCl. Вычислено %: N 3,94.

Основание. Получено из соли аналогично 2-этиламино-2-фенил-индандиону-1,3. Желтое мелкокристаллическое вещество. Т. пл. 108—109° (из спирта).

Найдено %: N 4,61 . C₂₁H₂₁O₂N. Вычислено %: N 4,39.

N-Нитрозопроизводное. Хлористоводородную соль 2-циклогексиламино-2-фенилиндандиона-1,3 растворяют в ледяной уксусной кислоте и к раствору прибавляют нитрит натрия до затвердения раствора. Разбавляют водой и белый осадок кристаллизуют из спирта. Т. пл. 2-(N-нитрозоциклогексиламино)-2-фенилиндандиона-1,3 196—197°.

Найдено %: N 8,03 . C₂₁H₂₀O₃N₂. Вычислено %: N 8,04.

N-Ацетильное производное. К раствору 2-циклогексиламино-2-фенилиндандиона-1,3 в ледяной уксусной кислоте прибавляют хлористый ацетил. По охлаждении из раствора выпадает белый осадок 2-(N-ацетилциклогексиламино)-2-фенилиндандиона-1,3. После кристаллизации из ледяной уксусной кислоты т. пл. 233—234°.

Найдено %: N 3,88 . C₂₃H₂₃O₃N. Вычислено %: N 3,88.

2-(β-Фенилизопропиламино)-2-фенилиндандион-1,3.



Хлористоводородная соль. Получена аналогично хлористоводородной соли 2-циклогексиламино-2-фенилиндандиона-1,3. Из 5 г 2-бром-2-фенилиндандиона-1,3 и 5 мл β-фенилизо-

пропиламина в абсолютном эфире получено 5,2 г (84 % от теоретического) хлористоводородной соли 2-(β -фенилизопропиламино)-2-фенилиндандиона-1,3 в виде белых кристаллов. После кристаллизации из спирта т. пл. 220—221° с разложением. Соль трудно растворима в воде и органических растворителях. Водные растворы легко гидролизуются с образованием желтого осадка основания.

Найдено %: N 3,55. $C_{24}H_{22}O_2NCl$. Вычислено %: N 3,58.

Ацетильное производное. Из хлористоводородной соли действием хлористого ацетила. После кристаллизации из разбавленной уксусной кислоты белые мелкие кристаллы; т. пл. 225° с разложением.

Найдено %: N 3,38. $C_{26}H_{23}O_3N$. Вычислено %: N 3,52.

N,N' -бис-[2-фенилиндандион-1,3-ил(2)]-этилендиамин (Y)

К 10 г 2-бром-2-фенилиндандиона-1,3 в 50 мл сухого диоксана при постоянном перемешивании медленно приливают 2,4 мл свежее перегнанного этилендиамина (т. к. 116,5—117°) в 75 мл сухого диоксана. Жидкость приобретает желтоватый цвет и выпадает бледножелтый осадок. Через некоторое время колбу нагревают на водяной бане и после охлаждения фильтруют. Осадок на фильтре промывают водой для освобождения от хлористоводородной соли этилендиамина. Остаток представляет собой белое вещество с едва заметной зеленоватожелтой окраской. Выход 6,2 г (74,5% от теоретического) N,N' -бис-[2-фенилиндандион-1,3-ил(2)]-этилендиамина. Трудно растворяется в спирте, эфире, бензоле, ацетоне, легче в ледяной уксусной кислоте. Растворы окрашены в зеленоватожелтый цвет. После кристаллизации из бензола т. пл. 208—210°.

Найдено %: N 5,62. $C_{32}H_{24}O_4N_2$. Вычислено %: N 5,60.

N,N' -Диацетильное производное. Из основания действием хлористого ацетила в ледяной уксусной кислоте. После кристаллизации из ледяной уксусной кислоты мелкие белые кристаллы с т. пл. 230—232°.

Найдено %: N 4,68. $C_{36}H_{28}O_6N_2$. Вычислено %: N 4,79.

N,N' -Динитрозопроизводное. Действием нитрита натрия на раствор основания в ледяной уксусной кислоте. После кристаллизации из ледяной уксусной кислоты мелкие кристаллы с т. пл. 246—248° с разложением.

Найдено %: N 10,01. $C_{32}H_{22}O_6N_6$. Вычислено %: N 10,03.

ВЫВОДЫ

Конденсацией 2-бром-2-фенилиндандиона-1,3 с этаноламином, циклогексиламином, β -фенилизопропиламином и этилендиамином получены новые аминопроизводные 2-фенилиндандиона-1,3 с целью изучения их физиологической активности. Вновь приготовленные соединения, а также некоторые другие уже раньше полученные соединения охарактеризованы в виде их хлористоводородных солей, ацетильных или нитрозопроизводных. Хлористоводородные соли в водных растворах легко гидролизуются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Я. Ваняг и А. К. Арен, ЖОХ 27, 1358 (1957).
2. H. Zaugg, B. Horrom, J. Amer. Chem. Soc. 76, 4488 (1954).
3. F. Nathanson, Ber. 26, 2576 (1893).
4. G. Wanag, U. Walbe, Ber 69, 1054 (1936); 71, 1448 (1938).
5. D. Radulescu, F. Barbulescu, Chem. Abstr. 1940, 6263.

И. А. Ромадан

О ПРЕДПОЛАГАЕМОМ МЕХАНИЗМЕ АЛКИЛИРОВАНИЯ НАФТАЛИНА И ДИФЕНИЛА СПИРТАМИ С КАТАЛИЗАТОРОМ BF_3

BF_3 и его соединения как катализаторы и реагенты стали применяться для реакции в органической химии сравнительно недавно. Несмотря на то, что еще в 1873 г. Бутлеров и Горяинов (1) наблюдали случай полимеризации пропилена и изобутилена в присутствии BF_3 , систематические исследования действия этого вещества при полимеризации олефинов начались лишь с 1927 г. благодаря работам Гофмана и Отто (2). Позднее было найдено, что BF_3 вступает в реакции со многими соединениями: спиртами, эфирами, альдегидами, кетонами, кислотами и многими другими.

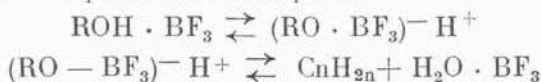
В монографии Бута и Мартина (3) дан подробный обзор реакций взаимодействия BF_3 и его соединений с кислотами со многими органическими веществами и применения его в целом ряде органических процессов. В настоящее время соединения BF_3 применяются в промышленных процессах, например, при разделении кислот, при алкилировании бензола олефинами, за границей BF_3 употребляют для процессов полимеризации изобутилена и виниловых эфиров и в других производствах. Можно с уверенностью сказать, что BF_3 и его соединения в ближайшие годы найдут еще более широкое использование в промышленности органического синтеза, т. к. соединения фтористого бора обладают рядом преимуществ перед другими катализаторами: они не вызывают осмоления, позволяют получать вещества с лучшими выходами, легко вступают в реакции со многими классами органических соединений; смеси веществ, образующиеся, например, при алкилировании спиртами и олефинами, менее сложны по составу, чем с AlCl_3 , и, наконец, BF_3 удается регенерировать.

Все это побуждает многих химиков заниматься исследованиями действия BF_3 и его соединений во многих органических реакциях, как за рубежом, так и в Советском Союзе. В этой статье можно коротко остановиться лишь на реакциях алкилирования в присутствии BF_3 . Известно, что реакции алкилирования различных соединений спиртами, галоидалкилами и олефи-

нами в присутствии катализаторов AlCl_3 , H_2SO_4 , ZnCl_2 , BF_3 , $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ и других представляют не только теоретический интерес, но и находят промышленное применение. Так, алкилнафталины, полученные алкилированием нафталина олефинами и спиртами, применяются для получения сульфонафтионатов — эмульгаторов и моющих средств (4); судя по работам японских химиков (5, 6, 7) алкилнафталины и дифенилы применяются как масла для диффузионных насосов; реакцией алкилирования пользуются также для получения алифатических углеводородов с более разветвленными цепями, что ведет к получению жидких горючих с более высокими октановыми числами. В настоящее время трудно, предугадывать, какую область применения еще найдут алкилнафталины и — дифенилы, т. к. это сравнительно недавно полученные вещества, но что этой областью в последние 10—15 лет начали усиленно интересоваться, это — несомненно. Достаточно указать, что исследованиями алкилнафталинов и — дифенилов занимаются ученые Японии, США, Голландии, СССР и других стран. Только в последние годы появились десятки публикаций Смита, Эванса, Вайса, Топчиева, Паушкина, Петрова, Цукерваника и многих других.

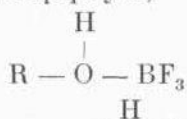
В нашей лаборатории проводятся исследования реакции алкилирования нафталина и дифенила спиртами и олефинами в присутствии BF_3 и $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$. За несколько лет исследований накоплены экспериментальные данные, которые дают основания сделать некоторое предположение о механизме алкилирования молекулярными соединениями спиртов с фтористым бором.

О механизме алкилирования спиртами существуют различные мнения: 1. Кенна и Соа (8) полагают, что BF_3 дает со спиртами молекулярные соединения общей формулы $\text{RON} \cdot \text{BF}_3$, которые распадаются с образованием олефинов

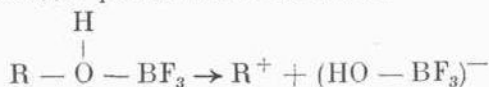


Образовавшиеся олефины являются алкилирующими агентами.

2. Прице и Луид (9) считают, что BF_3 образует со спиртами молекулярные соединения по формуле,



которые находятся в равновесии $\text{RO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + (\text{RO} - \text{BF}_3)^-$
Дальше происходит расщепление на ионы:



лении получены преимущественно моноалкилдифенилы, тогда как при давлении 25—30 атмосфер количества диалкилзамещенных достигает иногда 46—50%. При алкилировании под тем же давлением нафталина получаются почти исключительно β -алкилзамещенные, в то время как α — являются лишь примесями. Так же, как и у дифенила увеличиваются количества диалкилнафталинов, доходя иногда до 40%.

В этой статье нет возможности осветить вопрос более подробно и поэтому остановлюсь на предполагаемом механизме алкилирования, исходя из экспериментальных данных.

Нами разработана методика алкилирования спиртами в две стадии (II). Сначала получается молекулярное соединение насыщением спирта BF_3 при ледяном охлаждении в специально сконструированном стеклянном аппарате. При этом получается соединение, отвечающее формуле $2\text{RON} \cdot \text{BF}_3$. Вторая стадия реакции проводится при нагревании нафталина или дифенила с молекулярным соединением до 165—170°. Молекулярное соединение при указанной температуре небольшими порциями подается в расплавленный нафталин. После введения молекулярного соединения реакционная масса продолжает нагреваться при 165—170°, при чем время нагревания зависит от исходного спирта. Так, если исходными спиртами являются нормальные — то продолжительность нагревания 5—6 часов, тогда как со спиртами изостроения реакция заканчивается в течение 0,5—1 часа.

Вторая особенность течения реакции заключается в том, что при алкилировании нормальными спиртами почти не наблюдается образования продуктов полимеризации, сопутствующих продуктам алкилирования. Если же реакция ведется с изоспиртами, то, как правило, образуются не только алкилнафталины и — дифенилы, но и димеры, а также тримеры олефинов, исследованные нами (12).

И, наконец, третья особенность. При алкилировании нафталина и дифенила нормальными спиртами ни в одном случае не получены алкилзамещенные с радикалами изостроения; все вещества, как моно- так и ди- содержат только нормальные радикалы. При этом для многих из них найденные константы отвечают литературным данным для синтетических веществ (13, 14). Если же реакция ведется с изоспиртами, напр., с изобутиловым и изоамиловым, то получают вещества, содержащие третичные радикалы. Нами получены 1,4 дитретичный бутилнафталин, описанный в литературе (15), 1,4-дитретичный амилнафталин, исследованный Бёдекером [20], р-трет. бутилдифенил, полученный Шрейнером (16), р-трет. амилдифенил, выделенный нами.

Исходя из этих наблюдений, можно сделать предположение, что с нормальными спиртами, которые сравнительно трудно

отщепляют воду, происходит конденсация. В этом случае механизм реакции отвечает схеме, предложенной Прице и Лундом (9), т. е. в реакции участвует спиртовый радикал. В случае же реакции со спиртами изо, легче отщепляющими воду, алкилирующими агентами являются олефины. Механизм алкилирования соответствует схеме Кенна и Сова (8). Конечно, без специальных доказательств и более точных исследований нельзя утверждать, что именно так происходят реакции. Возможно во время реакции имеют место оба механизма, но один из них, как нам кажется, является главным, привалирующим в тех условиях, при которых протекают реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для иллюстрации изложенного можно привести лишь отдельные примеры экспериментальных данных об алкилировании нафталина и дифенила спиртами. Опыт показал, что алкилнафталины и-дифенилы получают с лучшими выходами, если алкилирование ведется готовым молекулярным соединением, получаемым насыщением спирта фтористым бором при ледяном охлаждении. В качестве исходных веществ для получения BF_3 употребляются NH_4BF_4 , $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$, и H_2SO_4 , содержащая в избытке до 25% SO_3 . Молекулярное соединение, отвечающее формуле $2\text{RON} \cdot \text{BF}_3$ без очистки и перегонки применяется для алкилирования. Реакция алкилирования ведется в трехгорлой колбе с обратным холодильником и механической мешалкой. Спирт, насыщенный BF_3 , подается через капельную воронку, конец которой погружен в нагретый до 165—170° нафталин. При этой температуре происходит энергичное разложение молекулярного соединения. Выделяющийся BF_3 отводится с помощью стеклянной трубки в промывные склянки с холодным спиртом. Обычно берется тот же спирт, с которым ведется реакция. После введения молекулярного соединения нагревание при той же температуре продолжается 1—6 часов, в зависимости от исходного спирта. Образовавшийся верхний маслянистый слой отделяется от водного сильно кислого нижнего слоя и подвергается обычной обработке. При перегонке с водяным паром в приемник переходят полимеры олефинов — „легкое масло“ и непрореагировавшие нафталин или дифенил. В перегонной колбе остаются продукты алкилирования. Вещества сушатся над CaCl_2 , перегоняются с металлическим натрием, а затем широкая фракция разделяется в вакуумной колонне эффективностью 48—50 теоретических тарелок. При остаточном давлении 0,7—0,1 мм Hg нам в ряде случаев удалось выделить вещества, константы которых отвечают литературным данным для синтетически полученных веществ.

1. Алкилирование нафталина н. пропиловым спиртом

160 г нафталина (1 моль), 103 г. (1,5 моля) н. пропилового спирта, перегнанного на колонне (т. к. 98° , n_D^{20} 1.3892, d_4^{20} 0.8033) и насыщенного 64,1 г BF_3 , нагревались при нормальном давлении и температуре $165\text{--}170^\circ$ 5,5 часов. После перегонки над натрием получено 220 г смеси моно- и дипропилнафталинов, из которой в вакуумной колонне выделены моно α и β пропилнафталины, удельные веса и показатели преломления которых соответствуют α - и β - н. пропилнафталинам, полученным синтетическим путем (13).

Одновременно получен ди- н-пропилнафталин, из трех грамм которого при окислении щелочным раствором KMnO_4 (нагревание около 80 часов) выделено 0,65 г (нафталиндикарбоновой кислоты т. пл. 294°). Кислота титруется спиртовым раствором щелочи, со спиртом дает слегка флуоресцирующий раствор. Т. пл. 1,4 нафталиндикарбоновой кислоты по литературным данным (17) 309° (288°).

Из этого можно сделать вывод, что выделен 1,4 ди-н-пропилнафталин. Если сопоставить скорости бромирования (10% р-р. Br_2 в четыреххлористом углероде) при комнатной температуре у полученного диалкилзамещенного и 1,4 диизопропилнафталина (также полученного нами), то они меньше, чем у последнего. Это дает основание предполагать, что получен дипропилнафталин с нормальными радикалами. Спектроскопические исследования подтверждают предположение. Полимеры олефина не получены.

2. Алкилирование нафталина н-бутиловым спиртом

128 г (1 моль) нафталина, 112 г (1,5 моля) н-бутилового спирта (т. к. $117\text{--}118^\circ$, n_D^{20} 1.3908, d_4^{20} 0.8091), содержащего 59,3 г BF_3 , нагревались при $165\text{--}170^\circ$ 6 часов. Получено 212 г смеси н-бутилнафталинов, которая разделена в вакуумной колонне. Выделены α - и β -н-бутилнафталины, с константами, отвечающими для синтетически полученных веществ. Выделен 1,4-ди-н-пропилнафталин, что подтверждено получением 1,4-нафталиндикарбоновой кислоты т. пл. 299° . 1,4-н-бутил-нафталин в литературе не описан.

5.286 мг вещ.: 17.363 мг CO_2 ; 4.860 мг H_2O

Найдено %: С 89.72; Н 10.16 . $\text{C}_{18}\text{H}_{24}$.

Вычислено %: С 89.92; Н 10.07.

Выделено незначительное количество полимера олефина (1—2 г).

Алкилирование нафталина нормальными спиртами в присутствии BF_3

№ п/п	Название	Т. и. O _C	Остат. давление М. М. Hg	Т. и. (вакуум)	20 вД	20 d ₄	Т. за- стыв.	М		Найд. %		Вычисл. %	
								найд.	вы- чис.	С	Н	С	Н
1	1-н.-пропилнафталин	273	0,2	67,3	1,5919	0,9907	-17	171,4	170	92,01	8,11	91,71	8,29
2	2-н.-пропилнафталин	274	0,57	82,2	1,5881	0,9794	-5,7	170,3	170	91,84	8,17	91,71	8,29
3	ди-н.-пропилнафталин	282	0,3	102,5	1,5723	0,9502	—	211,2	212	90,26	9,71	90,14	9,86
4	1-н.-бутилнафталин	289	0,1	84,5	1,5809	0,9773	-24	186	184	91,43	8,61	91,25	8,75
5	2-н.-бутилнафталин	292	0,1	87,3	1,5778	0,9651	-6,2	183,1	184	91,37	8,59	91,25	8,75
6	1,4-ди-н.-бутилнафталин	321	0,1	107	1,5557	0,9419	-29	238	240	89,62	10,16	89,97	10,03
7	1-н.-амилнафталин	304	0,25	87,1	1,5731	0,9668	—	195	198	90,88	9,03	90,85	9,15
8	2-н.-амилнафталин	308	0,25	90,4	1,5704	0,9571	—	196,4	198	91,02	9,09	90,85	9,15
9	1-н.-гексилнафталин	316	0,1	94,7	1,5650	0,9576	-21	209	212	91,01	9,17	90,50	9,50
10	2-н.-гексилнафталин	319	0,075	98,5	1,5622	0,9491	-9	210,7	212	90,76	9,33	90,50	9,50
11	дигексилнафталин	341	2,0	155	1,5390	0,9207	-27	288	296	90,41	10,64	90,13	10,87

3. Алкилирование дифенила *n*-бутиловым спиртом

154 г. (1 моль) дифенила, 112 г *n*-бутилового спирта нагревались при перемешивании в течение 6 часов. Получено после перегонки над металлическим натрием 243 г смеси *n*-бутилдифенилов, из которых *p*-*n*-бутил-дифенил составляет 54 % и *p,p'*-*n*-бутилдифенил — 46%. Т. заст. *p*-*n*-бутилдифенила отвечает данным, приведенным в японской работе (17) для синтезированного по реакции Фриделя-Крафтса *n*-бутилдифенила.

4. Алкилирование дифенила *n*-гексилловым спиртом

80 г дифенила, 78 г гексилового спирта, содержащего 33 г BF_3 нагревались при 165—170° 6 часов. Получены *p*-*n*-гексил- и *p,p'*-ди-*n*-гексилдифенилы. Константы (т. к. n_D^{20} и d_4^{20}) согласуются с данными Покровской и Сущик (18), а т. заст. близка к данным из той же японской работы для синтетического *p*-*n*-гексилдифенила.

5. Алкилирование нафталина изобутиловым спиртом

190 г нафталина, 110 г изобутилового спирта (т. к. 107 — 108°, n_D^{20} 1.3958, d_4^{20} 0.8032) нагревались при энергичном перемешивании 1,5 часа. После обычной обработки выделено 254 г смеси бутилнафталинов. При перегонке в вакуумной колонне получены вещества, данные для которых помещены в таблице 2. β -изобутилнафталин (положение радикала) подтвержден спектроскопически. В литературе не описан.

8.771 мг вещ.: 29.357 мг CO_2 ; 6.886 мг H_2O .

Найдено %: с 91.37; Н 8.73. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$.

Вычислено %: С 91.30; Н 8,70.

Получено новое вещество 1,4-диизобутилнафталин. т. пл. 78°.

5.957 мг вещ.: 19.872 мг CO_2 , 4,652 мг H_2O .

Найдено %: С 91.08; Н 8.74. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}$.

Вычислено %: С 91.31; Н 8.69.

Одновременно получен 1,4-дитрет. бутилнафталин. т. пл. 131°. Известен.

Оба диалкилированных нафталина отличаются качественно по скорости бромирования: первый обесцвечивает раствор Br_2 в CCl_4 очень быстро, тогда как второй заметно не реагирует.

Алкилирование нафталина изо-спиртами в присутствии BF_3

№ п/п	Название	Т. н. °С 760 мм	РН	Т. н. ва- нуум	Т. пл. °С	20 n_D	20 d_4	Т. заст.	М		Найдено		Вычисл.	
									найд.	п/ч.	С	Н	С	Н
1	1-изопропилнафталин	267	0,7	82,4	—	1,5864	0,9848	—11	171	170	91,68	8,19	91,66	8,34
2	2-изопропилнафталин	268,9	0,7	85,5	—	1,5808	0,9797	—5,5	170,4	170	91,98	8,36	91,66	8,34
3	ди-изопропилнафталин	293	0,7	104,3	—	1,5652	0,9509	+ 7,4	210,7	212	90,47	9,46	90,14	9,86
4	ди-изопропилнафталин	297,5	0,7	107,1	130,3	—	—	крист.	213,1	212	90,44	9,73	90,14	9,86
5	1-трет.-бутилнафталин	279	0,1	70,0	—	1,5785	0,9715	—11,3	181	184	91,37	8,79	91,25	8,75
6	2-трет.-бутилнафталин	286	0,075	73,1	—	1,5757	0,9691	—5,2	186	184	91,69	88,46	91,25	8,75
7	1,4-дитретич. бутилнафталин	—	0,1	108,4	131,3	крист.	—	—	242	240	91,23	8,74	89,97	10,03
8	1,4-диизобутилнафталин	—	0,1	107	78,5	крист.	—	—	—	—	90,28	9,94	89,97	10,03
9	1-трет.-милнафталин	283	0,08	85,5	—	1,5763	0,9672	—10,4	196	198	90,66	9,35	90,85	9,15
10	2-трет.-афилнафталин	287	0,08	88,5	—	1,5732	0,9627	—5,3	205	198	90,74	9,29	90,85	9,15
11	1,4-дитрет. амилнафталин	316	0,1	107	119,5	крист.	—	—	270	268	89,71	10,15	89,55	10,45
12	диамилнафталин	319	0,1	108,5	—	1,5527	—	—	267	268	89,59	10,40	89,55	10,45

6. Алкилирование нафталина изоамиловым спиртом

192 г нафталина, 132 г изоамилового спирта (Т. к. 130° в колонне, d_4^{20} 0.8117) нагревались на масляной бане до 170° 1,5 часа. При перегонке над металлическим натрием получено 263 г смеси моно- и диамилнафталинов. В вакуумной колонне смесь разделена на α -и β -изоамилнафталины, а также получены два диамилнафталина. Один из них т. пл. $119,5^{\circ}$, медленно реагирует с бромом на холоду, окисляется в 1,4-нафталиндикарбоновую кислоту. Можно предполагать, что получен 1,4-дитретичный амилнафталин. Изомеризация промежуточного изоамилена происходит под влиянием кислого катализатора, что в литературе описано. (20).

6.645 мг вец.: 21.757 мг CO_2 ; 5.502 мг H_2O .

Найдено %: С 89.71; Н 10,15. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}$.

Вычислено %: С 89.55; Н 10.45.

Второй изомер — маслообразный при комнатной температуре.

7. Алкилирование дифенила изобутиловым спиртом

151 г дифенила ЧДА, 111 г изобутилового спирта, перегнанного с колонной (т. к. $107,6^{\circ}$, n_D^{20} 1.3964, d_4^{20} 0.8033). Продолжительность реакции 1,5 часа при 165 — 168° .

Получен *p*-трет.-бутилдифенил т. пл. 52° , описан Шрейнером (16) при окислении дает терефталевую кислоту. Второе вещество застывает при 5 — 7° , реагирует с бромом быстрее, чем первое, образует при окислении терефталевую кислоту. Повидимому это β -изобутилдифенил. Константы даны в таблице. N 3 Получен также *p,p'*-дибутил-дифенил с т. к. 324° , маслообразное вещество n_D^{20} 1.5548. При длительном стоянии из него выделены кристаллы т. пл. 119° . Шрейнер приводит для *p,p'*-ди-трет. бутил дифенила т. пл. 122° [16]. Наряду с алкилдифенилами получено 22 г полимеров изобутилена.

8. Алкилирование дифенила изоамиловым спиртом

140 дифенила, 120 г изоамилового спирта, содержащего 72,5 г BF_3 . Продолжительность реакции 1 час. Выделен *p*-трет. амилдифенилет. пл. 46° . Медленно реагирует на холоду с бромом. Образует терефталевую кислоту при окислении щелочным раствором перманганата калия. Подтвержден синтезом с третичным амиловым спиртом, получено тоже самое вещество. Второй изомер повидимому *p*-изоамилдифенил, т. к. при окислении дает *p*-дифенилкарбоновую кислоту с т. пл. 226° . С бромом реагирует быстро. т. заст. 1 — 3° .

Алкилирование дифенила спиртами в присутствии BF_3

№№ п/п	Название	Т. в. °C 760 мм	Т. в. °C (вакуум)	n_D^{20}	d_4^{20}	Т. заст. °C	М		С		М	
							найд.	выч.	найдено %	вычислено %	найдено %	вычислено %
1	р-н. пропиладифенил	296	108,4/0,25	1,5723	0,9711	1	193	196	91,73	8,24	91,84	8,16
2	р,р-н-дипропиладифен.	313	122/0,2	1,5571	—	—	—	—	—	—	—	—
3	р-н.-бутиладифенил	299	112/0,6	1,5718	0,9684	14	210	210	91,31	8,77	91,43	8,57
4	р, р'-ди-н. бутиладифен.	317	129/0,6	1,5543	0,9517	57	263	266	90,45	9,94	90,23	9,77
5	р-н-гексилдифенил	315	—	—	—	27	240,7	238	90,78	10,12	90,74	9,24
6	р, р'-ди-н. гексилдифен.	330	—	—	—	—	314	322	—	—	—	—
7	р. изо-пропиладифенил	291	103,3/0,34	1,5692	0,9651	4	200	196	91,85	8,05	91,84	8,16
8	р-трет. бутиладифенил	310	99,3/0,1	—	—	52	208	210*	91,48	9,03	91,43	8,57
9	р, р'-ди-трет. бутиладиф.	326	114,1/0,1	1,5548	0,9502	119	269	266	90,35	9,81	90,23	9,77
10	р-трет.-амилдифенил	300	97/0,1	1,5705	0,9671	46	227	224	91,16	9,33	91,07	9,93
11	р-изоамилдифенил	306	102,8/0,1	1,5655	0,9623	—	—	—	—	—	—	—
12	р, р'-дитрет. амилдифе- нил	334	124,6/0,15	1,5503	0,9479	114	297	294	89,64	10,31	89,79	10,21

Диамилдифенил с т. к. 344° — маслообразный. С водяным паром отогналось 19 г полимера, для которого определены молекулярный вес и иодное число:

Т. к.	М		Иодное число		формула	n_D^{20}	d_4^{20}
	найд.	выч.	найд.	выч.			
155—160	145	140	178	181	$C_{10}H_{20}$	1.4400	0.8615
195—200	165	смесь	140	смесь	—	—	—
200—205	198	210	106	101	$C_{15}H_{30}$	1.4680	0.8987

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика алкилирования нафталина и дифенила спиртами, при которой получается смесь моно- и диалкилзамещенных с выходом 86 — 98% в пересчете на исходный нафталин и дифенил.

2. В вакуумной колонне при остаточном давлении 0,7—0,1 мм Hg выделены вещества, константы которых отвечают литературным данным для синтезированных веществ.

3. При алкилировании нормальными спиртами получены вещества, содержащие радикалы с прямой цепью углеродных атомов. Полимеры олефинов при этих реакциях почти не образуются.

4. С изоспиртами реакции идут быстрее, получаются вещества содержащие третичные радикалы наряду с веществами с неизомеризованными радикалами (в случае с изоамиловым спиртом). Во всех реакциях наблюдается образование полимеров олефинов.

5. Можно предположить, что с нормальными спиртами происходят конденсации, тогда как со спиртами изостроения идет алкилирование через промежуточные олефины.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Бутлеров, Я. Горяинов, Ber. 6, 561 (1873)
2. F. Hoffmann, M. Otto, Brit. Patent 293, 487 (1927)
3. H. S. Booth, D. R. Martin, Boron Trifluoride and Its Derivatives 1949 c. New York.
4. Ю. Г. Мамедалиев, Ш. Г. Ахмедов, Успехи химии. 23,881 (1954).
5. Tutomu Kuwata, и др. Chem. Abstr. 44, 1081 (1950).
6. Tutomu Kuwata, и др. Chem. Abstr. 45, 3828 (1951).
7. Sh. Nozakera, Chem. Abstr. 48, 13664 (1954).
8. Y. Kenna, F. Sowa, J. Am. Chem. Soc. 49, 3142 (1927).
9. C. Price, M. Lund, J. Am. Chem. Soc. 62, 3105 (1940).

10. Дж. Саймонс, Фтор и его соединения. И. Л. Москва, 1956 г.
11. И. А. Ромадан, Т. И. Рендель, ЖОХ **26**, 202 (1956).
12. И. А. Ромадан, В. К. Берзиня, ЖОХ **25**, 282 (1955).
13. D. G. Anderson, J. C. Smith, J. Chem. Soc. 1953, 443.
14. D. G. Anderson, J. C. Smith, J. Inst. Petr. **38**, 415 (1952).
15. И. П. Цукерваник, И. В. Терентьева, ЖОХ 7,636 (1937).
16. E. Schreiner, J. Prakt. Chem. (2), **81**, 423 (1910)
17. Y. G., DRP 558, 471 или Chem. Abstr. **27**, 310 (1933).
18. S. Matsuda, H. Matsuda и др. J. Chem. Soc. Japan **57**, 845 (1954).
19. И. С. Покровская, Р. Я. Сущик, ЖОХ **11**, 170 (1941).
20. Boedtke, С. П. 2558 (1929) 25 XII — 56. г.

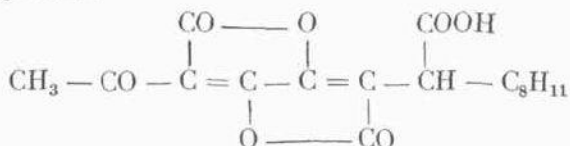
В. Гринштейнс, Э. Калниņa, Г. Виллере

ИССЛЕДОВАНИЯ УСИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

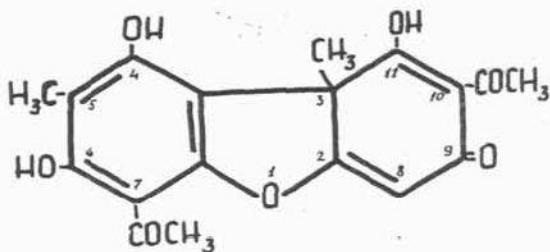
Исследуя лишайники, Маршак (1) в 1947 году изолировал из лишайника *Ramalina reticulata* какое-то желтое кристаллическое вещество с сильной антибиотической активностью по отношению к *Mycobacterium tuberculosis*. В дальнейшей работе Маршак (2) показал, что это вещество уже давно известная — усниновая кислота.

Усниновая кислота впервые изолирована уже в 1843 году (3) из лишайника *Usnea barbata*. Усниновая кислота находится не только в упомянутом лишайнике, но она является одним из наиболее распространенных веществ лишайников. Она обнаружена в более чем 70 различных видах лишайника, которые принадлежат к *Usnea*, *Cladonia*, *Ramalina*, *Parmelia* и другим родам (4). Так как молекула усниновой кислоты содержит один асимметрический атом углерода, то в природе она находится в трех различных формах: (+), (—) и рацемической форме.

Для выяснения структуры усниновой кислоты, первые обширные исследования произвел Видман (5, 6). Он точно установил в усниновой кислоте карбоксильную группу и несколько кетонных групп. Формула строения усниновой кислоты по Видману следующая:



При дальнейших исследованиях она оказалась все-таки неправильной (1). Кроме того предложено несколько других формул, но ни одна из них правильно не отражает свойства и превращения усниновой кислоты, за исключением одной (I), по которой усниновая кислота рассматривается как частично гидрированное производное дибензофурана (7, 8, 15).



I

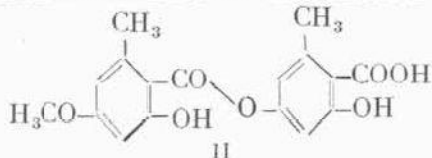
Но и последняя формула не вполне точно объясняет все свойства усниновой кислоты, например, ее легкую рацемизацию (9).

Обе оптически активные формы усниновой кислоты, а также рацемат производят сильное антибиотическое действие на *Mycobacterium tuberculosis*, вполне останавливая их размножение в растворах 1 : 50 000 — 1 : 100 000, частично действуя уже в растворах 1 : 1 000 000 — 1 : 2 000 000. Усниновая кислота действует также на ряд других микроорганизмов. Усниновая кислота не теряет свое антибиотическое действие также в организмах животных. Давая морским свинкам в течение нескольких недель 10—20 мг усниновой кислоты в сутки, их можно предохранить от заболевания туберкулезом, причем ясно выраженные признаки отравления у животных не наблюдались (10). К подобным выводам пришли и некоторые финские ученые. Эти ученые одновременно произвели несколько опытов с явно больными туберкулезом людьми и установили, что при дозе 0,1—1,0 г натриевой соли усниновой кислоты в сутки, токсические признаки не были обнаружены, между тем как суточная доза, начиная с 3 г, имеет уже вредное действие (11).

Весьма интересные наблюдения произвел Клоза (12). Этот ученый из одного лишайника рода *Usnea* изолировал какую-то смесь веществ лишайника, которую он назвал эвозином. Упомянутый препарат действует на *Mycobacterium tuberculosis* еще в растворе 1 : 2 000 000. Анализ показывает, что препарат состоит из усниновой кислоты (I), эверниновой кислоты (II) и двух других, пока точно неустановленных веществ лишайника, из которых один, возможно, идентичен рамалиевой кислоте (т. пл. 186°). Исследования Клоза подтверждают также, что биологически самой активной из всех трех форм усниновой кислоты является (—) — усниновая кислота.

Вопрос о зависимости биологической активности производных усниновой кислоты от ее структуры, несмотря на довольно многие исследования, остается еще неясным. Большая часть до сих пор

изготовленных производных усниновой кислоты биологически неактивна или их активность слабее усниновой кислоты (13). Ацетилирование гидроксильных фенола, гидрирование двойной связи — 2,8 понижает активность. Изменения в скелете уснино-

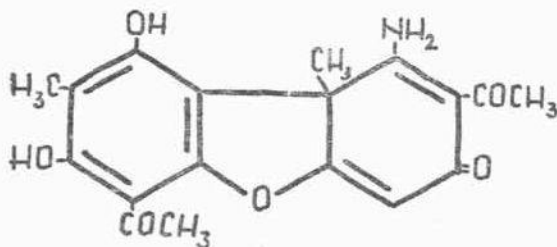


вой кислоты, уничтожение группировки β-дикетонов приводит к исчезновению биологической активности.

До сих пор еще сравнительно мало исследованы азотсодержащие производные усниновой кислоты. Несмотря на то, что усниновая кислота известна уже больше 100 лет, среди ее производных не известно ни одно вещество с типичными функциями аминов. В связи с этим главное внимание в данной работе обращено именно на азотсодержащие производные усниновой кислоты. Следует ожидать, что некоторые из этих производных, а именно соответствующие соли аминов будут с повышенной растворимостью в воде, а также, возможно, с повышенной биологической активностью.

Для получения усниновой кислоты главным образом употреблялся лишайник *Usnea hirta*, из которого получается самое большое количество усниновой кислоты и наиболее чистый препарат. Из *Ramalina fraxinea*, *Usnea dasypoga*, *Usnea communis* вместе с усниновой кислотой экстрагируются разные смолистые вещества, которые сильно затрудняют очистку усниновой кислоты. Проверенные лишайники: *Usnea dasypoga*, *Usnea communis*, *Usnea hirta*, *Ramalina fraxinea* содержат в большом избытке (+) — усниновую кислоту, только *Cladonia silvalica*, судя по вращению плоскости поляризации, содержит относительно больше (—) — усниновую кислоту.

Действием концентрированного аммиака на усниновую кислоту в алкогольно-бензольной среде, по литературным данным (5) происходит конденсация, при чем отщепляется одна молекула воды и образуется уснамид (III)



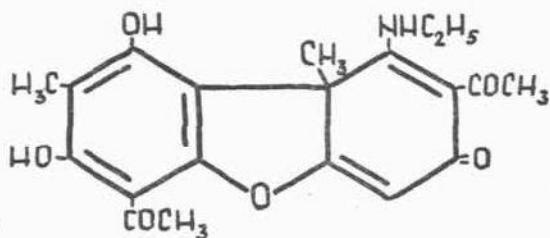
Данную структуру уснамида обосновывают тем (4), что в отличие от усниновой кислоты уснамид уже не растворяется в карбонате натрия и тем самым как будто не содержит энольной группы. Полученное вещество не имеет типичных функций аминов и не растворяется в разбавленной кислоте. Соединение с аналогичными свойствами получены также и в нашей работе по методу проф. Г. Ванага (13), действием на усниновую кислоту уксуснокислого аммония в ледяной уксусной кислоте. Так как получение уснамида по обоим предыдущим методам происходит при повышенной температуре, которая может быть причиной некоторых изменений в молекуле, то проделаны также опыты аминирования усниновой кислоты жидким аммиаком (16). Анализ полученных продуктов показал, что в результате реакции образуется смесь веществ, из которых можно изолировать вещества, которые по эмпирическому составу соответствуют диамиду усниновой кислоты. Один из полученных диамидов растворяется в воде в виде коллоида. Опыты восстановления моноуснамида металлическим натрием, магнием или амальгамой алюминия, положительных результатов не дали.

В дальнейших опытах мы пытались выяснить, нельзя ли получить аминопроизводные усниновой кислоты восстановлением монооксида усниновой кислоты. Восстановление оксида амальгамой натрия в спиртовом растворе в присутствии ледяной уксусной кислоты уже исследовал Видман (6), но безуспешно. Так же и в этой работе проведенные опыты восстановления оксида усниновой кислоты металлическим натрием в спиртовом растворе, хлористым оловом, амальгамой алюминия не дали положительных результатов.

В связи с этим в дальнейших исследованиях мы остановились на производных гидразина усниновой кислоты, восстановлением которых также можно было бы получить амины. В литературе до сих пор описанные производные фенилгидразина усниновой кислоты для этой цели все же непригодны (4,5). Продукты взаимодействия усниновой кислоты, как β — дикетона, с фенилгидразином, не являются ее фенилгидразонами, а производными пиразола. Действием гидразина на усниновую кислоту получено вещество, неизвестного строения, но, как показывает элементарный анализ этого вещества, оно также является производным пиразола. Чтобы воспрепятствовать образованию пиразольных систем, усниновая кислота конденсировалась с дифенилгидразином и был получен до сих пор неизвестный бис-дифенилгидразон усниновой кислоты. Восстановлением последнего все-же не удалось получить вещество с функциями амина.

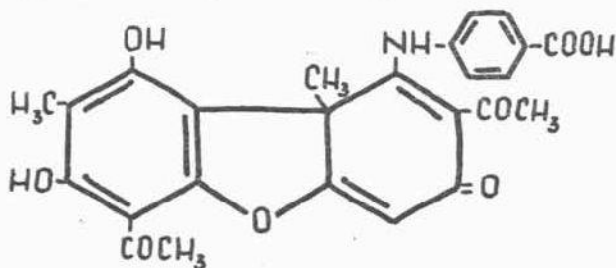
Так как непосредственно ввести аминную группу в молекулу

усниновой кислоты не удалось, то в последующих опытах мы конденсировали усниновую кислоту с различными азотсодержащими веществами, пытаясь таким образом получить производные с повышенной биологической активностью и лучшей растворимостью. Действием этиламина на усниновую кислоту был получен этиламид усниновой кислоты. Так как полученное вещество, подобно уснамиду, не растворялось в растворе соды, то следует принять, что оно имеет аналогичную структуру (IV).



IV

Действием анилина на усниновую кислоту был получен уже в литературе известный уснанилид (V).



V

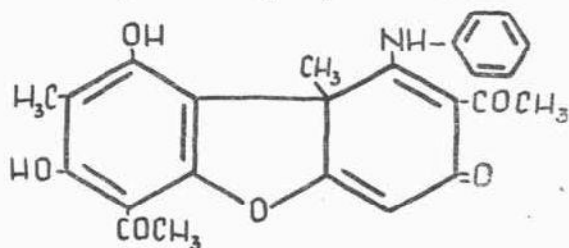
Этиламид и анилид усниновой кислоты очень мало растворяются в воде.

Аналогичным образом удалось конденсировать усниновую кислоту с *p*-аминобензойной кислотой, только в этом случае реакция была проведена не в этиловом, а в амиловом спирте. Эмпирический состав продукта конденсации показывает, что конденсация прошла так же, как и конденсация усниновой кислоты с анилином, и полученный продукт мог бы иметь аналогичную структуру (VI). Во всяком случае полученный продукт содержит группу — COOH, так как его калиевая соль легко растворяется в воде.

Конденсацией усниновой кислоты с *o*-фенилендиамином получен продукт, элементарный анализ которого показывает,

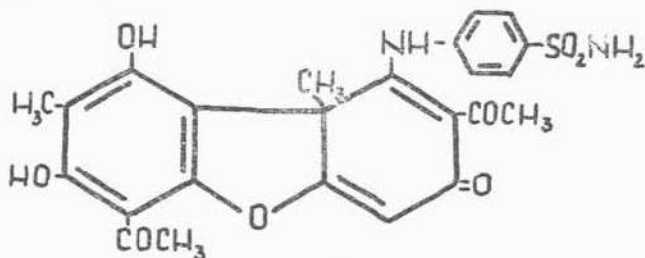
что конденсация происходит только с одной аминогруппой о-фенилендиамина.

Имея в виду сильное действие белого стрептоцида на микроорганизмы, необходимо было провести конденсацию усниновой кислоты с белым стрептоцидом, чтобы выяснить антитуберкулезное действие получаемого препарата. Конденсация в растворе



VI

амилового спирта происходит сравнительно легко. Судя по результатам элементарного анализа и принимая, что конденсация происходит так же как и с анилином, для полученного продукта конденсации можно было бы принять следующую структуру.



VII

Так как продукт конденсации уже не растворяется в растворе соды, можно отчасти принять, что он больше не содержит свободную энольную группу. Полученный продукт конденсации также плохо растворяется в воде. В литературе также находятся указания о конденсации других сульфамидов с усниновой кислотой (17).

Проводя ориентировочную микробиологическую проверку полученных продуктов (за исключением производных гидросуламмина и гидразина) на *Mycobacterium tuberculosis*, Э. Калнинь установила, что (+) — усниновая кислота полностью приостанавливает размножение микобактерий туберкулеза в растворах 1 : 50 000 и частично препятствует еще в растворах 1:500 000.

В растворах 1:500 000 действуют также продукт конденсации

усниновой кислоты с белым стрептоцидом и коллоидный водный раствор диамида усниновой кислоты (7,91% N), который был получен действием жидкого аммиака на усниновую кислоту при обыкновенной температуре в течение 5 часов. В растворах 1:100 000 действует также продукт конденсации усниновой кислоты с *p*-аминсбензойной кислотой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

(В экспериментальной работе принимали участие
Г. Красовская, К. Гутман)

Получение усниновой кислоты

Вначале для получения усниновой кислоты применяли различные, на территории Латвийской ССР произрастающие лишайники из родов *Usnea*, *Ramalina* и *Cladonia*. Собранные лишайники высушивали при комнатной температуре или при 40°, размалывали и экстрагировали толуолом или бензолом в аппарате Сокслета. Упариванием раствора выкристаллизовывали усниновую кислоту, отфильтровывали и осадок промывали этиловым спиртом, пока фильтрат больше не окрашивался. Полученный продукт после этого несколько раз перекристаллизовывался из толуола.

Температура плавления усниновой кислоты, полученной указанным образом из различных лишайников колебалась в большинстве случаев от 192—193°, только в отдельных случаях температура плавления полученных фракций была 196—197°. По литературным данным т. пл. числой (+) — или (—)—усниновой кислоты 203—204°, рацемической усниновой кислоты 191—192°. Большинство из полученных препаратов усниновой кислоты все же не содержали рацемическую усниновую кислоту; выделенная нами кислота характерна своим высоким специфическим вращением. Свойства и процентуальный выход усниновой кислоты, полученной из различных видов лишайника, указаны в 1-ой таблице. Из сделанных наблюдений нужно прийти к заключению, что лишайники содержат главным образом (+) — усниновую кислоту, которая содержит примеси какого-то другого, трудно отделимого вещества. Ни один из испытанных образцов лишайника, за исключением *Cladonia silvatica*, не содержит в большем количестве (—)—уснивовую кислоту. Как видно, довольно много усниновой кислоты содержится в лишайниках и зимой.

Вместе с усниновой кислотой экстрагируются из *Ramalina fraxinea* и частично из *Usnea dasypoga* и *Usnea communis* разные смолистые вещества, которые весьма затрудняют очистку усниновой кислоты, в то время как *Usnea hirta* и *Cladonia silvatica* дают

Процентный выход и свойства препаратов усниновой кислоты, полученных из различных видов лишайника

Время сбора	Место сбора	<i>Usnea dasypoga</i>			<i>Usnea communis</i>			<i>Usnea hirta</i>			<i>Ramalina fraxinea</i>			<i>Cladonia silvatica</i>		
		% выход	т. шт.	$[\alpha]_{20}^D$	% выход	т. шт.	$[\alpha]_{D}^{20}$	% выход	т. шт.	$[\alpha]_{D}^{20}$	% выход	т. шт.	$[\alpha]_{D}^{20}$	% выход	т. шт.	$[\alpha]_{D}^{20}$
Январь	Цесис	0,96	190—191	+485°	1,20	192—193	+387°	2,60	191—192	+455°	0,33	194—195	+412°	—	—	—
Май	Коса	1,63	191	+327°	1,87	191—192	+485°	1,33	190—191	+485°	—	—	—	0,75	193— —194	+388°
Июль	Огре	1,90	191—193	+466°	1,76	195—196	+472°	2,40	193—194	+475°	—	—	—	—	—	—
Август	Огре	1,82	192—193	+445°	1,40	190—192	+512°	3,10	192—193	+426°	—	—	—	—	—	—
Сентябрь	Цесис	1,73	196—197	+394°	—	—	—	—	—	—	0,36	193—194	+496°	0,42	191— —192	+157°
Октябрь	Огре	—	—	—	—	—	—	2,86	191—192	+331°	—	—	—	—	—	—

Специфическое вращение препаратов усниновой кислоты определено не при чистом свете Д-линии натрия, а при желтом свете, который получен отфильтровыванием соответствующей спектральной зоны белого света.

мало смолистых веществ. Самым подходящим лишайником для получения усниновой кислоты является *Usnea hirta*, который содержит большое количество усниновой кислоты и мало смолистых веществ. Из *Usnea hirta* иногда удалось получить даже до 3,8% усниновой кислоты.

В дальнейших опытах, при применении для экстрагирования усниновой кислоты эфира, оказалось, что точка плавления экстрагированной эфиром усниновой кислоты даже без перекристаллизации часто была 201°. Препараты усниновой кислоты с температурой плавления 201° можно было получить и при экстрагировании толуолом или бензолом при условии, если выкристаллизованную усниновую кислоту затем промывали эфиром. Так как примеси усниновой кислоты лучше растворяются в эфире, чем сама усниновая кислота, то однократная перекристаллизация усниновой кислоты из эфира, и даже только промывание кристаллов эфиром дает лучшие результаты, чем многократная перекристаллизация из толуола или бензола.

Получение амида усниновой кислоты

А) 3 г усниновой кислоты, 10 мл бензола, 20 мл абсолютного спирта и 4 мл концентрированного аммиака нагреваем 2 часа с обратным холодильником. Упаривая раствор, получаем 2,5 г желтой, кристаллической массы. Перекристаллизацией из раствора уксусной кислоты получаем амид усниновой кислоты с т. плавления 251°.

В) 12 г ледяной уксусной кислоты насыщают уксуснокислым аммонием, прибавляют 0,5 г усниновой кислоты, нагревают до кипения и кипятят 7 минут. Потом желтоватокоричневый раствор охлаждают и выливают в 250 мл воды. Из водного раствора осаждается светло желтый аморфный осадок. Осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Выход 0,42 г с т. пл. 228—240°. После однократной перекристаллизации из спиртового раствора осадок плавится при 244—246°. При перекристаллизации из уксусной кислоты т. пл. 250°.

С) Действуют на усниновую кислоту жидким аммиаком в запаянных ампулах при обыкновенной температуре и при 80°. 0,5 г усниновой кислоты с т. пл. 196° помещают в ампулу и обливают жидким аммиаком. Ампулу запаивают и держат 1/2 часа при температуре 80°. После этого ампулу вскрывают и дают возможность аммиаку при обыкновенной температуре испариться. Остаток реакции только частично растворяется в этиловом спирте. После испарения спирта при обыкновенной температуре полученный остаток представляет собою аморфную смесь желтых

и темно-коричневых веществ, из которой полностью выделить составные части не удалось. Т. пл. продуктов реакции колебалась в пределах 110—156°. Т. пл. нерастворимой в спирте части 256°. Элементарный анализ дал следующие результаты:

4,229 мг вещ.: 0,34 мл N₂ (17°, 781 мм)

Найдено: 8,71% N

C₁₈H₁₇O₆N (амид усниновой кислоты), вычислено: 4,08% N

C₁₈H₁₈O₅N₂ (диамид усниновой кислоты), вычислено: 8,19% N

В дальнейших опытах конденсацию усниновой кислоты с жидким аммиаком производили при обыкновенной температуре, меняя продолжительность реакции от 1/2 часа до 48 часов. Точки плавления полученных продуктов свидетельствуют, что и в этом случае получается смесь различных продуктов, т. пл. которых колебалась от 215—243°.

Если продолжительность реакции была лишь 1/2 часа, полученная смесь веществ только частично растворялась в этиловом спирте и совсем не растворялась в воде. С повышением продолжительности реакции, полученная смесь лучше растворялась в алкоголе и частично также в воде. Так как с практической точки зрения наибольший интерес имела растворимая в воде часть, то была сделана попытка ее изолировать в чистом виде. Для опытов брали продукт, полученный при реакции усниновой кислоты с жидким аммиаком в течение 5 часов при обыкновенной температуре. После удаления аммиака выпариванием, полученный продукт реакции обливали водой, при чем на 1/5 г продукта брали 15 мл воды. Часть продукта растворилась, нерастворимый осадок отфильтровывали и получили коллоидный фильтрат. Опыты изолирования веществ выпариванием или вымораживанием фильтрата окончились безуспешно. Вещество удалось легко изолировать насыщением раствора твердым сернистым аммонием, при чем осаждалась зеленоватосерая, липкая масса, которая скоро затвердела.

3,914 мг вещ.: 0,265 мл N₂ (20°, 762 мм). Найдено: 7,91% N

C₁₈H₁₇O₆N (амид усн. кислоты), вычислен: 4,08% N

C₁₈H₁₈O₅N₂ (диамид усн. кислоты), вычислен: 8,19% N

Свеже приготовленное вещество дает с водой коллоидный раствор. Вещество весьма неустойчиво и подвержено дальнейшему изменению, после чего больше не растворяется в воде

Опыты восстановления уснамида

0,2 г амида усниновой кислоты (полученного по варианту В) растворяют в 10 мл этилового спирта и восстанавливают металлическим натрием (0,4 г). Потом разбавляют раствор 150 мл воды и подкисляют 1 н соляной кислотой.

Выпавший светложелтый осадок высушивают и перекристаллизовывают из бензола, т. пл. 195—196°. Смесь с усниновой кислотой депрессии т. пл. не дает.

Аналогичные результаты дает также восстановление уснамида металлическим натрием при температуре кипения ацетона. В дальнейших опытах восстановление было проведено с амальгамой алюминия в водном этиловом алкоголе, при чем смесь кипятилась с обратным холодильником приблизительно 30 минут. Во время реакции раствор сначала окрашивается в зеленоватый, потом в коричневый цвет. Все же новые продукты с определенным составом из смеси реакции изолировать не удалось.

Положительных результатов не дала также попытка восстановления уснамида в момент его образования. Усниновую кислоту растворяли в ледяной уксусной кислоте, насыщенной уксуснокислым аммонием и восстанавливали металлическим магнием при температуре кипения. В результате получили обратно непрореагировавший амид.

Получение оксима усниновой кислоты

Оксим усниновой кислоты получен по данным литературы из хлоргидрата гидроксиламина и 10%-ого щелочного раствора усниновой кислоты. Реакция протекает в течение 16—24 часов. После 4 часов большую часть усниновой кислоты можно получить обратно в неизменном виде. Свойства полученного оксима сходятся с литературными данными. Это — аморфное вещество, плавится при температуре от 110—115° и сильно раздражает слизистую оболочку дыхательных органов. При перекристаллизации оксима из этилового спирта, который содержит 3% соляной кислоты, наблюдаем в литературе указанное характерное превращение оксима в кристаллическую форму с т. пл. 240—241°.

Опыты восстановления оксима усниновой кислоты

Опыты восстановления проделаны с аморфным оксимом, т. пл. 110—115°. Первые опыты восстановления металлическим натрием проведены в спиртовом растворе в присутствии уксусной кислоты при температуре 60—70°. В результате реакции вместе с аморфными неизвестными продуктами получен обратно также не прореагировавший оксим. Ни один из полученных продуктов не показывает характерные свойства аминов и не растворяется в разбавленной соляной кислоте.

Соответствующий амин не удалось также получить восстановлением оксима усниновой кислоты хлористым оловом в

спиртовом растворе в присутствии соляной кислоты при температуре 50—60°. Не дала результатов и попытка восстановления оксима амальгамой алюминиевой бронзы в эфирном растворе в присутствии небольшого количества щелочи. В реакции получилось какое-то коричневое смолистое вещество, которое нерастворялось в разбавленной кислоте и содержало значительно меньше азота, чем теоретически должен содержать соответствующий амин.

Конденсация усниновой кислоты с дифенилгидразином и восстановление полученного продукта

Конденсация усниновой кислоты с фенилгидразином проведена по методу, указанному в литературе. В результате конденсации было получено соответствующее аморфное производное пиразола (ангидрид бисфенилгидразида) с т. пл. 154—155°. Это вещество согласно литературным данным при нагревании в растворе ледяной уксусной кислоты или в спирте превращается в кристаллическое с т. пл. 165—170°.

Конденсация усниновой кислоты и дифенилгидразина осуществлена следующим образом.

0,5 г усниновой кислоты растворяют в 30 мл этилового спирта, прибавляют 1,5 г дифенилгидразина и смесь кипятят с обратным холодильником 2,5 часа. При охлаждении раствора в ледяном шкафу, выпадает светло-желтый осадок. Он трудно растворяется в холодном спирте и в воде, хорошо в эфире. Получают 0,25 г вещества, которое еще не плавится при 250°.

4,314 мг веш.: 0,335 мл N₂ (20°, 761 мм) Найдено: 9,03% N
C₄₂H₃₆O₅N₄. Вычислено: 8,28% N

Полученный продукт мы пытались восстановить амальгамой натрия в ледяной уксусной кислоте при температуре приблизительно 40°. В результате реакции получался какой-то коричневый смолистый продукт, в котором азот доказать не удалось.

Конденсация усниновой кислоты с гидратом гидразина

0,5 г усниновой кислоты и 0,5 г гидрата гидразина растворяют в 25 мл спирта и кипятят с обратным холодильником 2,5 часа. При кипячении усниновая кислота медленно растворяется и раствор окрашивается в коричнево-красный цвет. Потом охлаждают раствор в ледяном шкафу и, разбавляя небольшим количеством дистиллированной воды, осаждают 0,4 г аморфного светло-желтого вещества, которое хорошо растворяется в спирте

и в соляной кислоте (1 : 1), но плохо в воде и в эфире. Вещество это не плавится еще при температуре 250° и в кристаллическом виде его изолировать не удалось.

4,571 мг вещ.: 0,598 мл N₂ (20°, 758 мм)

Найдено: 15,20% N

C₁₈H₁₈O₄N₄. Вычислено: 15,81% N.

Этиламин усниновой кислоты

1,0 г усниновой кислоты обливают 50 мл этилового спирта, прибавляют 2,5 г 33%-ого этиламина и раствор кипятят с обратным холодильником 4 часа. После упаривания и охлаждения в ледяном шкафу получают 0,20 г кристаллического вещества; после рекристаллизации из спирта т. пл. 122—123°.

3,886 мг вещ.: 0,166 мл N₂ (17°, 758 мм)

Найдено: 5,05% N,

C₂₀H₂₁O₆N. Вычислено: 5,16% N.

Анилин усниновой кислоты

К 1 г усниновой кислоты прибавляют 3 г анилина, 50 мл этилового спирта и кипятят на водяной бане с обратным холодильником 4 часа. Из остывшего раствора выкристаллизовывается мелкий, светло серый, трудно растворимый осадок (0,2 г) с т. пл. 221—223°.

4,214 мг вещ.: 0,132 мл N₂ (17°, 763 мм).

Найдено: 3,70% N. C₂₄H₂₁O₆N. Вычислено: 3,34% N.

При упаривании filtrата, выкристаллизовываются светло-желтые кристаллы. Перекристаллизовывая их из кипящего алкоголя, получают 0,5 г желтого вещества с т. пл. 137—138°.

4,129 мг вещ.: 0,129 мл N₂ (18°, 754 мм).

Найдено: 3,64% N.

C₂₄H₂₁O₆N. Вычислено: 3,34% N.

Судя по свойствам полученных продуктов и указаниям в литературе первый представляет собою рацемический уснанилид а второй d-уснанилид.

Конденсация усниновой кислоты с о-фенилендиамином

0,5 г о-фенилендиамина растворяют в 50 мл этилового алкоголя и прибавляют 0,5 г усниновой кислоты. Эту смесь кипятят 2 часа с обратным холодильником. После остывания раствора выкристаллизовываются ярко-желтые кристаллы. Их отфильтро-

ывають, промывають алкоголем и получают 0,45 г желтого кристаллического вещества с т. пл. 175—176°.

3,77 мг вец.: 0,210 мл N₂ (17°, 754 мм).

Найдено: 6,50% N

C₂₄H₂₂O₆N₂. Вычислено: 6,45% N.

Конденсация усниновой кислоты с р-аминобензойной кислотой

0,91 г р-аминобензойной кислоты растворяют в 50 мл амилового алкоголя, прибавляют 0,7 г усниновой кислоты и кипятят 4 часа с обратным холодильником. При остывании раствора выкристаллизовывается 0,12 г светло-желтого трудно растворимого осадка, который еще не плавится при 250°.

3,929 мг вец.: 0,089 мл N₂ (16°, 757 мм)

Найдено: 2,66% N.

C₂₅H₂₁O₈N. Вычислено: 3,03% N.

Упарывая фильтрат продукта конденсации, получают 0,25 г желтого вещества с т. пл. 234—235°.

4.343 мг вец.: 0,127 мл N₂ (16°, 765 мм)

Найдено: 3,48% N.

Судя по свойствам полученных производных, надо предполагать что в данном случае мы имеем дело с продуктами конденсации рацемической и (+) —усниновой кислоты с р-аминобензойной кислотой. Кальевые соли обоих продуктов конденсации хорошо растворяются в воде.

Конденсация усниновой кислоты с сульфаниламидом (белый стрептоцид)

В этиловом алкоголе не удается конденсировать усниновую кислоту с белым стрептоцидом, но конденсация легко происходит в амиловом алкоголе.

0,8 г белого стрептоцида растворяют в 50 мл амилового алкоголя, прибавляют 0,5 г усниновой кислоты и кипятят 4 часа с обратным холодильником. При остывании раствора выкристаллизовавшееся вещество отфильтровывают, промывают этиловым алкоголем и получают 0,27 г светложелтых кристаллов с т. пл. 224—226°.

3,943 мг вец.: 0,183 мл N₂ (16°, 756 мм).

Найдено: 5,45% N

C₂₄H₂₂O₈N₂S. Вычислено: 5,62% N.

В ы в о д ы

Из лишайников, прорастающих в территории Латвийской ССР, самым лучшим для получения усниновой кислоты оказывается лишайник *Usnea hirta*.

Действием аммиака в алкогольной или бензольной среде или уксуснокислого аммония в ледяной уксусной кислоте при повышенной температуре, получается моноуснамид. При действии жидкого аммиака на усниновую кислоту образуются различные продукты; некоторые из них по своему эмпирическому составу соответствуют диамиду усниновой кислоты.

Восстановлением уснамида, оксима и дифенилгидразона усниновой кислоты не удается получить вещества с типичными функциями аминов.

Усниновая кислота, напротив, сравнительно легко конденсируется с соединениями, содержащими аминогруппу. Осуществлена конденсация усниновой кислоты с анилином, этиламином, *p*-аминобензойной кислотой, *o*-фенилендиамином и белым стрептоцидом.

Ориентировочная биологическая проверка показывает, что один из диамидов усниновой кислоты и продукты конденсации усниновой кислоты с белым стрептоцидом и усниновой кислоты с *p*-аминобензойной кислотой действуют на микобактерии туберкулеза еще в разбавлениях 1:100 000 — 1:500 000.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Marshak, Publ. Health. Repts. 62, 3 (1947). (С. А. 41, 1327, (1947)).
2. A. Marshak, G. Barry, L. Craig, Science, 106, 394 (1947) (С. А. 42, 890 (1948)).
3. F. Rochleder, W. Heldt, Lieb. Ann. 48, I, (1843).
4. C. Schöpf, K. Heuck, Lieb. Ann. 459, 233 (1927).
5. O. Widman, Lieb. Ann. 310, 230 (1900).
6. O. Widman, Lieb. Ann. 324, 139 (1902).
7. F. H. Curd, A. Robertson, J. Chem. Soc. 1937, 894.
8. R. T. Foster, A. Robertson, J. Chem. Soc. 1939, 1594.
9. S. Mackenzie, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2214 (1955).
10. A. Marshak, Publ. Health, Repts., 62, 3 (1947) (С. А. 41, 1327, (1947)).
11. R. Päätilä, J. Päätilä, S. Svitola, P. Heilala, Suomen Kemistilehti 21 A. 217 (1948) (С. А. 43, 9267, (1949)).
12. J. Kloss, Die Pharmazie 6, 289 (1950).

13. A. Marshak, W. Schaefer, S. Rajagopala, Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. **70**, 565, (1949). (C. A. **43**, 5445, (1949)).
14. Г. Ванар и Э. Ванар, Изв. АН Латв. ССР № 9 (86), 137, (1954).
15. G. Stork, Chemistry and Industry Nr. 29, 915 (1955).
16. K. Gutmanis. Latv. PSR Zin. Akad. Vēstis Nr. 6 (95), 46 (1955).
17. O. E. Virtanen, H. Viitanen, A. E. Kortekangos, Suomen Kemistilehti 27 B, № 3, 18, (1954), (C. A. **48**, 10837, (1954)).

В. Гринштейн, Э. Леймане

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ФИТОНЦИДОВ ЧЕРЕМУХИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ФЕРМЕНТЫ

Фитонциды высших растений, которые по исследованиям Токина⁽¹⁾ рассматриваются как естественные факторы иммунитета растений, в последние время привлекают все большее внимание. Весьма активные фитонциды вырабатывает черемуха — *Rubus radus*. Эти фитонциды действуют как на простейшие, так и на бактерии, грибки, насекомые и на червей⁽²⁻⁶⁾. В связи с этим они являлись объектом многих исследований.

Вопрос о химическом строении фитонцидов черемухи пока еще неясен. Также очень мало исследована химия фитонцидов других высших растений. Часть ученых идентифицирует летучие фитонциды высших растений с эфирными маслами или рассматривает их как отдельные компоненты эфирных масел⁽⁷⁾. Токин⁽¹⁾ наоборот думает, что обычным способом полученные эфирные масла не идентичны с фитонцидами — их пассивным комплексом летучих веществ, который вырабатывают высшие растения. По Токину, обыкновенные технические эфирные масла образовались в результате частичного расщепления комплекса в процессе их получения. Несомненно, что во многих случаях такое превращение действительно происходит, но можно думать также, что более устойчивые летучие фитонциды в обычном процессе получения эфирных масел, например, при дистилляции с водяным паром, неизменяются и в полученном эфирном масле вполне сохраняют свою активность.

В связи с этим летучие компоненты листьев и почек черемухи получены в этой работе обыкновенным образом — дистилляцией с водяным паром. Полученные летучие фракции — эфирные масла проверены на антибиотическую активность, чтобы установить, в какой мере можно рассматривать эти фракции эфирных масел как концентраты фитонцидов. Эфирное масло черемухи получено в разные времена года. Листья или почки черемухи измельчены в мясорубке, облиты водой и дистиллированы водяными парами, пока полученные капли дистиллята больше не действовали на инфузории *Collops* sp. Мутный дес-

тилят потом был насыщен хлористым натрием и три раза экстрагирован эфиром. Эфирный раствор высушен хлористым кальцием, эфир отогнан при температуре 38° и получено желтоватое эфирное масло. Биологическая активность эфирного масла проверена на инфузориях *Colleps sp.* Для этого приготовлен водный раствор эфирного масла и найдена такая его концентрация, при которой инфузории погибают в течение 2—3 минут. Результаты собраны в 1-й таблице.

Таблица 1

Содержание и биологическая активность эфирного масла листьев и почек черемухи

Время получения эфирного масла	Содержание эфирного масла в г в одном кг листьев или почек	Концентрация раствора эфирного масла	Скорость гибели в минутах
Апрель	2,6 , почки	1: 8000	2—3
Июнь	0,52, листья	1:10 000	2—3
Июль	0,36, листья	1: 9000	2—3
Сентябрь	0,30, листья	1: 1000	2—3

Как из таблицы видно, самое большое количество эфирного масла содержат почки незадолго перед распусканием. Ближе к осени содержание эфирного масла уменьшается, но еще скорее уменьшается биологическая активность этого масла.

Подобные изменения антибиотической активности листьев черемухи наблюдали Токии и другие ученые. Борзова⁽²⁾, например, указывает, что действие фитонцидов листьев черемухи на грибок картофеля *Phytophthora infestans* осенью полностью прекращается. Антибиотическая активность черемухи осенью локализуется главным образом в коре и в почках. По исследованиям Сацперовой⁽⁸⁾ во второй половине лета самую высшую активность показывают семена ягод черемухи.

Чтобы установить влияние дистилляции на активность антибиотического комплекса черемухи, проведен следующий опыт с почками черемухи. Из почек черемухи перегонкой с водяным паром получено эфирное масло. От этого масла инфузории *Colleps sp.* погибают в растворах 1:8000 в течение 2—3 минут. Потом обыкновенным растиранием почек с соответствующим количеством воды, получен такой водный раствор фитонцидов, который также уничтожает *Colleps sp.* в течение 2—3 минут. Учтявая содержание воды в почках и количество эфирного масла, полученного перегонкой, можно вычислить, что водный экстракт фитонцидов, изготовленный из одного и того же веса почек, действует приблизительно 2—3 раза слабее, чем раствор эфирного масла, полученного перегонкой с водяным паром.

т. е. количество эфирного масла находящееся в водном экстракте фитонцидов уничтожает *Colleps sp.* в течение 2—3 минут только в растворах 1:3000. Таким образом активность антибиотического комплекса черемухи в процессе перегонки повышается. Возможно, что комплекс фитонцидов находится в клетках в частично связанном виде и вполне освобождается только перегонкой.

Дальнейшие опыты показали, что активность антибиотического комплекса черемухи во время хранения медленно понижается (2. таблица).

Таблица 2

Зависимость антибиотической активности эфирного масла черемухи от времени хранения

Время уничтожения <i>Colleps sp.</i> в минутах	Концентрация раствора эфирного масла, полученного в июне	Концентрация раствора эфирного масла в октябре того же года	Концентрация раствора эфирного масла в феврале следующего года
2—3	1:1 0000	1:4 000	1:1,600

Проделано несколько опытов для того, чтобы установить влияние некоторых других факторов на активность антибиотического комплекса и получить некоторые указания об активных атомных группах антибиотического комплекса. При кипячении полученных разбавленных водных растворов эфирного масла черемухи (1:2000) с обратным холодильником активность по отношению к *Colleps sp.* уменьшается и даже совсем исчезает, но при нагревании раствора в запаянных стеклянных трубках при 100° в течение 20 минут, активность не изменяется. Отсюда можно сделать заключение, что водные растворы антибиотического комплекса при повышенной температуре не разлагаются, но только исчезают их активные компоненты. Активность также не понижается при нагревании раствора эфирного масла (1:2000) как с 0,05 н соляной кислотой, так и с 0,05 н гидроокисью натрия в запаянных трубках при 100° в течение 20 минут. Чтобы избежать вредного действия кислоты и щелочи, в последних двух опытах после нагревания раствор был нейтрализован и эфирное масло несколько раз проэкстрагировано эфиром. После этого эфир выпарен, остаток растворен в соответствующем количестве воды и установлена активность водного раствора. Во всех случаях при концентрации эфирного масла 1:4000 движение *Colleps sp.* останавливается в течение 2—3 минут.

Активность не уменьшается также при действии на водные растворы эфирного масла черемухи 15%-ой перекиси водорода при температуре 50—60° и также при восстановлении магнием

в соляной кислотой при обыкновенной температуре или хлористым оловом при 50°.

На активность эфирного масла черемухи также не влияет ацетилирование ангидридом уксусной кислоты или ацетилхлоридом при обыкновенной температуре в эфирном растворе. Последнее указывает на то, что антибиотическую активность не определяет гидроксильная группа.

При действии на эфирное масло черемухи 2,4-динитрофенилгидразином выпадает какой-то оранжевый 2,4-динитрофенилгидразон, который плавится приблизительно при температуре 196°. В связи с очень небольшими количествами эфирного масла, невозможно было произвести очистку фенилгидразона.

Пикриновая кислота с компонентами эфирного масла черемухи никакого осадка не давала. Было проведено бромирование водного раствора эфирного масла черемухи. К 1 мл разбавленного раствора эфирного масла черемухи (1:800) прибавляют бромную воду до тех пор, пока она больше не обесцвечивается. Избыток брома оттитровывают 0,1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Потом экстрагируют раствор эфиром. Эфирный раствор высушивают хлористым кальцием и упаривают при 38°. Остаток растворяют в дистиллированной воде и проверяют антибиотическую активность раствора. Если небромированное эфирное масло уничтожает *Colleps sp.* в растворах 1:1600 в течение 2—3 минут, то бромированный продукт уничтожает *Colleps sp.* в течение 2—3 минут уже в растворах 1:15 000.

В дальнейших исследованиях мы пробовали фракционной кристаллизацией при низких температурах расщепить антибиотический комплекс черемухи на составные части. 0,5 г эфирного масла черемухи растворяли в 3 мл эфира и кристаллизовали, охлаждая твердой углекислотой при температуре -70°. Через некоторое время выпал белый хлопьевидный осадок, который отфильтровывали через охлажденный стеклянный фильтр-гель. Фильтрат упаривали и снова выкристаллизовывали еще несколько раз, пока из фильтрата больше не выпадал осадок. Выкристаллизованный осадок, который при комнатной температуре опять скоро растаял, объединили. Объединенная выкристаллизованная фракция имела более сильное антибиотическое действие чем фильтрат. Перед кристаллизацией образец эфирного масла черемухи убивал *Colleps sp.* в растворах 1:1600 через 2—3 минуты, но выкристаллизованная фракция в том же разбавлении убивала инфузории уже через 1 минуту, в то время как фильтрат только через 35—40 минут.

В дальнейшем мы выяснили действие полученного эфирного масла черемухи на некоторые системы ферментов. Биологическое действие антибиотиков связано, по крайней мере частично,

с их влиянием на системы ферментов соответствующего организма. До сих пор произведенные немногие опыты свидетельствуют, что фитонциды высших растений также действуют на системы ферментов. Клейтман и Рюмин⁽⁹⁾ установили, что сок лука в больших концентрациях препятствует процессам гликолиза, а в малых концентрациях благоприятствует. Винокуров и его сотрудники⁽¹⁰⁾ наблюдали, что большие количества сока чеснока тормозят действие пероксидазы, а малые поощряют.

Винокуров и его сотрудники также наблюдали, что фитонциды редьки и хрена препятствуют действию пероксидазы и тирозиназы⁽¹²⁾. Фитонциды чеснока действуют препятствующе на активность дегидразы янтарной кислоты⁽¹³⁾, но не препятствуют действию амилазы и пепсина⁽¹⁴⁾.

Прежде всего проверено действие эфирного масла черемухи на активность пероксидазы крови.

Активность пероксидазы установлена по хронометрическому методу Симакова⁽¹⁵⁾, следя за скоростью окисления индигокармина. Активность пероксидазы в процентах (А) вычислялось по формуле:

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

T_k — Время обесцвечивания контрольного образца индигокармина

T_a — время обесцвечивания в анализе индигокармина

Полученные результаты объединены в таблице 3.

Таблица 3

Действие антибиотического комплекса эфирного масла черемухи на активность пероксидазы крови

Концентрация эфирного масла черемухи в растворе	Время обесцвечивания индигокармина в секундах		Активность пероксидазы в % относительно контроля
	анализ	контроль	
1: 4500	17*)	11	64,6*)
1: 9000	15	11	73,3
1: 18000	13	11	84,6
1: 45000	12	11	91,6
1: 72000	12	11	91,6
1: 90000	11	11	100,0

Из полученных данных видно, что эфирное масло черемухи препятствует действию пероксидазы еще в относительно большом разбавлении.

*) В таблице приведенные числа являются средними из 5 наблюдений.

Еще было проверено действие эфирного масла черемухи на пероксидазу хрена. Активность определена также по методу Симакова, но так как пероксидаза хрена не способна катализировать окисление индигокармина без посредничества полифенола, то была проверена скорость окисления индигокармина в присутствии гваякола (рН 5,28)⁽¹⁶⁾. Результаты указаны в таблице 4.

Таблица 4

Действие антибиотического комплекса эфирного масла черемухи на активность пероксидазы хрена

Концентрация эфирного масла черемухи в растворе	Время обесцвечивания индигокармина в секундах		Активность пероксидазы в % относительно контроля
	анализ	контроль	
1: 10 000	23	13	56,5
1: 20 000	23	13	56,5
1: 50 000	19	13	68,4
1: 80 000	16	13	81,2
1: 100 000	15	13	86,7
1: 150 000	13	13	100,0

Как видно, эфирное масло черемухи препятствует также и действию пероксидазы хрена.

Дальнейшие опыты выяснили влияние эфирного масла черемухи на активность каталазы крови. Активность каталазы крови была определена по методу Гофмана-Остенгофа⁽¹⁷⁾, оттитровыванием тиосульфатом, после прибавления иодистого калия, неразложившейся перекиси водорода. Эфирное масло черемухи не влияло на действие каталазы крови уже при разбавлении 1:12 000. При разбавлении 1:6000 активность каталазы по отношению к контролю колебалась от 90—95%. Оказалось, что эфирное масло черемухи влияет на действие каталазы слабее чем на действие пероксидазы.

Было проверено также влияние эфирного масла черемухи на активность тирозиназы. Активность тирозиназы была определена хронометрическим методом по скорости появления продукта окисления пирокатехина-о-бензохинона в присутствии определенного количества аскорбиновой кислоты⁽¹⁸⁾. Чем активнее тирозиназа, тем быстрее появляется о-бензохинон, присутствие которого можно установить раствором иодистого калия в присутствии крахмала. Препарат тирозиназы был изолирован из картофеля по методу Винокурова⁽¹⁹⁾. Окисление пирокатехина происходило при рН 6,8.

Результаты собраны в таблице 5.

Влияние на активность тирозиназы антибиотического комплекса эфирного масла черемухи

Концентрация раствора эфирного масла черемухи	Время появления о-бензохинона в секундах		Активность тирозиназы в % относительно контроля
	анализ	контроль	
1: 3 000	82	22	26,8
1: 6 000	70	22	31,4
1: 12 000	50	22	44,0
1: 18 000	42	22	52,4
1: 30 000	35	22	62,8
1: 60 000	27	22	81,5
1: 90 000	23	22	95,7
1: 120 000	22	22	100,0

Как видно, то антибиотический комплекс эфирного масла черемухи сильно препятствует действию тирозиназы.

В дальнейшем была сделана проверка по методу Вилштетера и Валдшмита — Лейца⁽¹⁹⁾ влияния эфирного масла черемухи на активность липазы клещевины при рН 4,7 (ацетатбуфер), применяя в качестве субстрата подсолнечное масло и определяя обычным образом ферментативно отщепленное количество жирных кислот. Оказалось, что эфирное масло черемухи не влияет на активность липазы клещевины. Также эфирное масло черемухи не влияет на действие уреазы и ксантиндегидразы. Активность уреазы была определена обычным образом, удаляя струею воздуха отщепленный из мочевины аммиак и улавливая его в определенном количестве титрованной серной кислоты. Активность ксантиндегидразы была определена хронометрически по методу Тунберга, следя за скоростью обесцвечивания метиленового синего в молоке в присутствии формальдегида.

По наблюдениям Драбкина⁽²⁰⁾ летучие фитонциды черемухи препятствуют действию пероксидазы и каталазы, но не влияют на действие ксантиндегидразы. Следовательно, по отношению к ферментам летучие фитонциды черемухи действуют так же, как перегнанное с водяными парами эфирное масло черемухи. Так как в процессе получения эфирного масла черемухи, активность антибиотического комплекса не понижается, то эфирное масло черемухи, перегнанное с водяными парами, можно рассматривать как концентрат фитонцидов черемухи, который в общем имеет такие же свойства, как нативный комплекс летучих фитонцидов черемухи. Чтобы установить химический состав этого концентрата фитонцидов, необходимы еще дальнейшие исследования. Частично биологическое действие фитонцидов че-

ремухи несомненно связано с содержанием синильной кислоты, как это доказал Драбкин. Так, как в эфирном масле черемухи можно обнаружить карбонильное соединение, то возможно, что в состав эфирного масла входят циангидрины ароматических альдегидов, которые содержатся в эфирных маслах некоторых растений рода *Prunus*.

ВЫВОДЫ

При перегонке с водяными парами растертых листьев или почек черемухи получается желтоватое эфирное масло, которое в разбавлении 1:8000—1:10 000 уничтожает инфузории *Collers species*.

Полученное эфирное масло действует как концентрат нативных фитонцидов черемухи.

Подобно водяному экстракту нативных фитонцидов, полученное эфирное масло черемухи препятствует действию каталазы, пероксидазы и тирозиназы, но не влияет на действие ксантиндегидразы, липазы и уреазы.

На активности эфирного масла черемухи не влияет нагревание с водой до 100°, нагревание с 0,05н NaOH или 0,05н HCl, а также не влияет H₂O₂, SnCl₂, хлористый ацетил, ацетанидрид.

Если эфирное масло черемухи кристаллизовать фракционно из эфира при температуре — 70°, то антибиотически активные компоненты главным образом выпадают в осадок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Токин, Фитонциды, 1951.
2. В. А. Борзова, Отношение фитонцидов к *Phytophthora infestans* Сборник „Фитонциды“, Томск, 1944.
3. В. А. Барзова, Новые материалы о влиянии фитонцидов на *Phytophthora infestans*. Сборн. „Биологические антисептики“, Томск, 1946.
4. С. Ф. Киселева, ДАН СССР, 49 № 9 (1945).
5. С. Гуран, Ветеринария, № 7 (1950).
6. В. И. Егоров, ЖМЭИ, № 9 (1949).
7. Г. Свет-Молдавский, Бюлл. эксп. биол. и мед. 23, в 4., (1947).
8. И. Ф. Сациперова, ДАН СССР, 79, № 3 (1951).
9. Е. И. Клейтман, В. И. Рюмина, Влияние фитонцидов сока лука на гликолиз. Сборн. „Биологические антисептики“, Томск, 1946.
10. С. И. Винокуров, Л. М. Бронз, С. Э. Корсак. Бюлл. Эксп. Биол. и мед. 23, в 4., (1947).
11. С. И. Винокуров, А. С. Гольдфайн, Бюлл. Эксп. биол. и мед. 25, в 2., (1948).

12. С. И. Винокуров, Л. И. Эрлихман, Бюлл. Эксп. биол. и мед. **30**, в 9., (1950).
13. Л. Л. Гураль, Бюлл. Эксп. биол. и мед. **30**, в 1 (1950).
14. А. И. Гот-Лопак ова, Бюлл. Эксп. биол. и мед. **29**, в 6., (1950).
15. П. В. Симаков, Биох. в 4., (1945).
16. П. В. Симаков, Биох. в 1., (1951).
17. O. Hoffman, Ostenhof, Monatshefte für Chemie, **76**, 319, (1947)
18. W. H. Miller, C. R. Dawson, J. Am. Chem. Soc. **63**, 3375 (1941).
19. Н. Иванов, Методы физиологии и биохимии растений, 1946.
20. Б. С. Драбкин, ДАН СССР, **77**, № 6 (1951).

В. П. Карливан, П. Н. Одинцов

К ВОПРОСУ О ВОДНОМ И КИСЛОТНОМ ПРЕДГИДРОЛИЗЕ ПЕРЕД СУЛЬФАТНОЙ ВАРКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

При изучении химизма сульфатной варки целлюлозы определенный интерес представляет вопрос о влиянии предварительной обработки древесины на последующую сульфатную варку. К такого рода обработке следует отнести пропарку щепы, применяемую для улучшения пропитки варочным раствором, удаления воздуха из варочного котла и увеличения плотности загрузки, а также разработанный и осуществленный на ряде предприятий предварительный водный и кислотный гидролиз („предгидролиз“), имеющий целью удаление при сравнительно мягких условиях гидролиза значительной части гемицеллюлоз. В последнем случае, наряду с превращением древесины в сырье более пригодное для выработки облагороженной и вискозной целлюлозы, появляется также возможность использования продуктов гидролиза путем их переработки на фурфурол, спирт, кормовые дрожжи и др. продукты.

При пропарке и водном гидролизе гидролизующее действие обуславливается образующимися органическими кислотами, главным образом уксусной и муравьиной. Ранее считали, что источником образования уксусной кислоты является лигнин древесины (1,2), в последнее время принимается, что ацетильные группы связаны главным образом с полисахаридами (3).

Многочисленные исследования, проведенные в последние годы в направлении изучения режима предварительного гидролиза и варки, а также влияния отдельных факторов на изменения в древесине, позволили решить задачу получения высококачественной сульфатной целлюлозы (4, 5, 6, 7).

Независимо от того протекает ли гидролиз под влиянием органических или минеральных кислот, часть вещества древесины, главным образом гемицеллюлоз, растворяется. Вместе с тем, остающиеся гемицеллюлозы твердого остатка увеличивают свою растворимость при последующей сульфатной варке. Однако, процесс предгидролиза древесины нельзя сводить лишь

к гидролизу и растворению части гемицеллюлоз; изменению подвергаются и другие компоненты древесины.

Из литературных данных известно, что предгидролиз ведет к снижению реакционной способности лигнина, например, к снижению его растворимости в сульфитной варочной кислоте. А. В. Бувеской и А. Д. Подгорных (8) показали, что процесс сульфонирования предгидролизованной еловой древесины затрудняется. П. Н. Одинцов и В. С. Громов (9) отмечают, что древесина ели, прогидролизованная двухпроцентной серной кислотой в течение 40 минут при 120°C, почти теряет способность давать целлюлозу при дальнейшей сульфитной варке.

Щелочные способы варки целлюлозы менее чувствительны к влиянию предварительного химического воздействия, но, тем не менее, Н. А. Розенбергер (4) установил, что и при варке предварительно гидролизованной древесины имеет место явление торможения делигнификации, проявляющееся с некоторого момента повышения жесткости предгидролиза. Так, при сульфатной варке древесины, предварительно гидролизованной 0,75 %-ной серной кислотой при 120°C в течение 2 часов, растворение лигнина не нарушается. При повышении температуры до 130°C в тех же условиях наблюдается увеличение содержания лигнина в сваренной целлюлозе.

Дальнейшее изучение характера изменений лигнина древесины, претерпеваемых при кислотном гидролизе разбавленной серной кислотой, было предпринято в последнее время П. Н. Одинцовым и З. Н. Крейцберг (10). Ими найдено, что древесина прогидролизованная при 120°C в течение 40 минут 2 %-ной серной кислотой при модуле 1:10, дает при окислении щелочным нитробензолом почти такой же выход ванилина, в расчете на лигнин, как и окисление исходной древесины. Более длительная обработка древесины разбавленной серной кислотой при нагревании ведет к уплотнению лигнина и к снижению выхода ванилина при окислении.

Все это дает основание полагать, что при достаточно жесткой предварительной кислотной обработке природный лигнин древесины претерпевает изменения, которые в последующем затрудняют процесс растворения лигнина в сульфатном варочном щелоке.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нами изучались некоторые свойства тиолигнинов, полученных сульфатной варкой из предгидролизованной древесины.

Экспериментальные данные (табл. 1) подтверждают высказанную Н. А. Розенбергером (4) мысль о зависимости степени торможения делигнификации от глубины предгидролиза, завися-

щей, в свою очередь, от совокупного влияния таких факторов как концентрация кислоты, продолжительность и температура предгидролиза. Действительно, сульфатная варка древесины, предварительно гидролизованной за счет выделившихся органических кислот при температуре 170°C в течение 1,0 часа, дает сорную целлюлозу с повышенным содержанием лигнина. Если глубину предгидролиза уменьшить путем частичной нейтрализации органических кислот добавлением соды (едкого натра), то при тех же условиях сульфатная варка дает чистую целлюлозу с почти таким же содержанием лигнина, как и из негидролизованной древесины.

Таблица 1

Влияние предварительной обработки на выход и свойства сульфатной целлюлозы

(Режим сульфатной варки: расход активной щелочи — 30% от асд; сульфидность щелока — 30%; конечная температура — 170°C; продолжительность заварки — 3 часа, продолжительность варки — 3 часа)

	Без обра- ботки	Предварительная обработка					
		водная	водная	0,5% NaOH	1,0% NaOH	0,5% H ₂ SO ₄	1,0% H ₂ SO ₄
Температура обработки, °C	—	150	170	150	170	130	130
Продолжительность, час.	—	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
pH гидролизата	—	3,9	3,6	7,6	6,8	1,8	1,5
PВ в гидролизате, в % от асд	—	1,8	5,9	—	—	10,8	16,4
Выход сульфатной целлюлозы, % от асд.	43,0	38,3	34,8	42,5	39,9	35,1	39,6
в т. ч.: I и II сорт	43,0	38,3	34,8	42,5	39,9	35,1	36,8
непровар.	—	—	—	—	—	—	2,8
Лигнин в целлюлозе, %	3,75	4,35	5,16	3,81	3,72	5,45	16,20
Разрывная длина, м	7760	6860	6110	7590	7740	6240	4975
Сопротивление излому (число двойных перегибов)	4200	4810	5180	4310	4150	3380	1205
Сопротивление продавливанию, кг/см ²	5,5	4,9	4,4	5,5	5,4	4,6	3,2

Древесина, обработанная 1,0% серной кислотой в течение 1,0 часа при 130°C, после сульфатной варки дала значительно ослабленную целлюлозу с очень высоким содержанием лигнина. В этом случае явно наблюдается эффект торможения сульфатной варки.

В табл. 2 и 3 приведены данные по определению некоторых функциональных групп в лигнине исходной и предгидролизован-

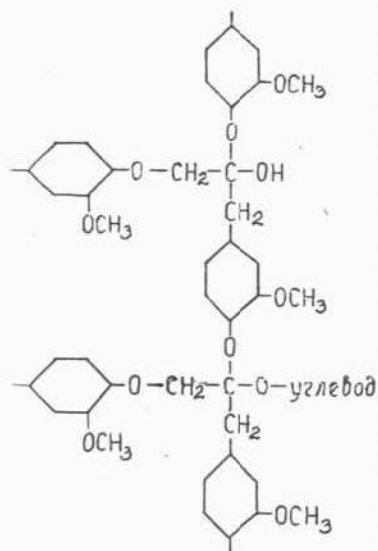
ной древесины, а также в тиолигнинах, выделенных из обработанных щелоков сульфатных варок тех же образцов древесины. Была проанализирована также сульфатная целлюлоза, полученная из древесины предгидролизованной 1,0% серной кислотой.

Таблица 2

Показатели	Исходная древесина	Древесина после водного предгидролиза при 170°C в течение 1 часа	Древесина после предгидролиза 1% H ₂ SO ₄ в течение 1 часа при 130°C	Сульфатная целлюлоза из древесины предгидролизованной 1% H ₂ SO ₄ при 130°C в теч. 1 часа
Содержание лигнина, в % (по Класону)	26,13	30,18	37,41	16,20
ОСГ ₃ в лигнине Класона, %	15,38	15,30	15,26	13,46
Общее количество кислых групп, мгэкв/г	0,67*)	1,82	2,32	3,15
в т. ч. карбоксильные группы	нет	0,24	0,18	0,35
фенольные и энольные гидроксилы	0,67	1,58	2,14	2,80
Содержание серы, в % к лигнину	—	—	—	2,14
Выход ванилина при окислении, в % к лигнину	23,19	22,08	15,83	9,92

Как видно из приведенных в табл. 2. данных, содержание метоксильных групп в лигнине после водного и кислотного предгидролиза практически не изменяется. Однако, лигнин подвергается изменениям, заключающимся в увеличении количества кислых групп, в особенности кислых гидроксидов. Если основываться на формулах лигнина, предложенных в последнее время Н. Н. Шорыгиной (13) и Т. Энквистом и М. Мойланеном (14), то наблюдаемый прирост кислых гидроксидов в лигнине можно отнести как за счет гидролиза ацетальных (или полуацетальных) связей, так и за счет разрыва эфирных связей между отдельными звеньями в структуре лигнина.

* При определении общего количества кислых групп лигнина древесины хемосорбционным методом (II) вводилась поправка на адсорбцию едкого барита углеводными компонентами. Величина поправки — 0,80 мгэкв/г (12).



Фрагмент молекулы лигнина по
Н. Н. Шорыгиной (13)

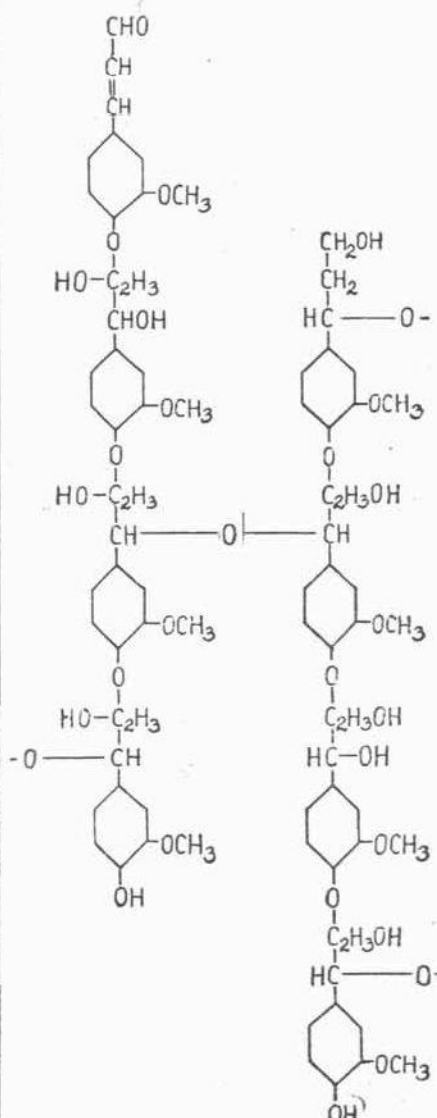
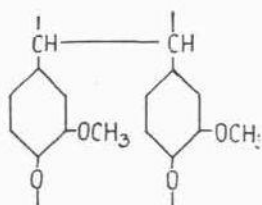
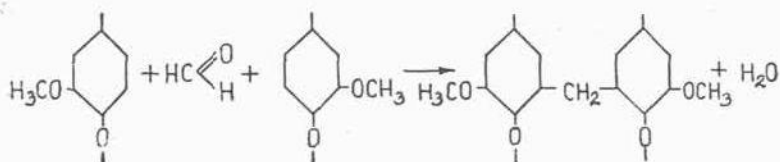


Схема строения лигнина по
Т. Энквисту и М. Мойланену (14)

Образующиеся при гидролитическом расщеплении гидроксильные группы лигнина способны, повидимому, в кислой среде образовывать соединения, снижающие выход ванилина при окислении остатков. Такие соединения могут получаться через промежуточное образование двойных связей путем „сшивания“ звеньев лигнина с образованием углеродных связей типа:



Конденсация лигнина может осуществляться также под действием кислот или щелочей за счет отщепляющегося при высокой температуре формальдегида по схеме:



Соединения такого типа не дают ванилина при окислении нитробензолом и щелочью (15).

Тиолигнины, полученные подкислением черных щелоков сульфатной варки предгидролизованной древесины, содержат меньше веществ, растворяющихся в концентрированной серной кислоте, применяемой для определения лигнина (табл. 3).

Тиолигнин из щелока сульфатной варки древесины, подвергнутой предгидролизу с 1,0%-ной серной кислотой при 130°C в течение 1 часа, отличается от тиолигнинов из щелоков обычной сульфатной варки пониженным содержанием карбонильных и общих гидроксильных групп и повышенным содержанием органически связанной серы. При окислении щелочным нитробензолом выход ароматических альдегидов из тиолигнина предгидролизованной древесины ниже, чем при окислении тиолигнинов обычной варки. Эти данные подтверждают вывод о происшедшей конденсации лигнина при предварительной кислотной обработке. Для улучшения растворения уплотненного лигнина необходимо ввести в его молекулу больше серы и с этой точки зрения варка со щелоком повышенной сульфидности должна дать лучшие результаты.

Таблица 3

Показатели	Тиолигнин из щелока сульфатной варки исходной древесины	Тиолигнин из щелока сульфатной варки древесины, подвергнутой водному предгидролизу при 170°C 1 час	Тиолигнин из щелока сульфатной варки древесины, подвергнутой предгидролизу с 1% H ₂ SO ₄ при 130°C
Содержание лигнина, в % (по Класону)	93,6	95,7	95,6
ОСН ₃ в лигнине Класона, %	13,25	13,04	12,48
Общее количество гидроксидов, в % (по Верлею)	12,47	12,20	10,35
Общее количество кислых групп, мгэкв/г	4,94	5,06	5,22
в т. ч. карбоксильные группы	0,57	0,55	0,49
фенольные и энольные гидроксилы	4,37	4,51	4,73
Карбонильные группы, мгэкв/г	0,81	0,77	0,46
Содержание серы, %	3,36	3,69	4,71
Выход ванилина при окислении, в % к лигнину.	16,75	15,88	12,77

ВЫВОДЫ

Степень торможения делигнификации при сульфатной варке зависит от жесткости предварительной кислотной обработки.

При кислотной обработке увеличивается кислотность лигнина; содержание метоксилов в лигнине значительно не изменяется.

При жесткой кислотной обработке лигнин уплотняется, в результате чего снижается общее количество гидроксидов и карбонидов и выход ванилина при окислении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для работы была взята древесина 115-летней сосны, срубленной в Каленавском опытном лесхозе Института лесохозяйственных проблем АН Латв. ССР.

Древесина имела следующий состав (в %% от абсолютно сухой древесины):

Целлюлозы по Кюршнеру	— 50,92
Лигнина по Класону	— 26,13
Пентозанов по Толлеусу	— 12,75
Смол и жиров	— 3,71
Золы	— 0,22

Часть варок проведена со щепой ($25 \times 25 \times 1,5$ мм), другая часть опытов проведена с опилками (фракция, проходящая через сито с \varnothing отверстий 1,0 мм и остающаяся на сите с \varnothing отверстий 0,5 мм). Опилки предварительно экстрагировались спирто-бензольной смесью (1:1) и промывались этиловым спиртом для удаления следов бензола.

Как в опытах по водному и кислотному предгидролизу, так и для последующих сульфатных варок для приготовления растворов использовалась дистиллированная вода. Предгидролиз и варки производились в двухлитровых автоклавах с электрическим обогревом. Регулировка обогрева осуществлялась с помощью реостата; колебания температуры при варках составляли 1,5—2,0°.

Полученная после варки целлюлоза выгружалась и промывалась дистиллированной водой. Первые и вторые промывные воды присоединялись к щелоку. Целлюлоза сепарировалась и сортировалась на вибрационной сортировке (сетка с \varnothing отв. 3,0 мм). Отсортированная масса сушилась до воздушно-сухого состояния. Для определения механических показателей готовились отливки бумаги весом по 100 г/м². Целлюлоза предварительно размалывалась до 60° ШР. Отливки производились на аппарате ЛОА-1. Испытания проводились в стандартных условиях.

Препараты тиолигнинов выделялись из отфильтрованного черного щелока подкислением 12% соляной кислотой до слабо кислой реакции. Отделенный на центрифуге от щелока лигнин снова растворялся в щелочи и осаждался подкислением (3 раза). Для улучшения отделения лигнина от раствора обработка кислотой проводилась при температуре 70°С. Отмытый от ионов хлора лигнин кипятится с дистиллированной водой и вновь отделяется от раствора. Окончательная очистка образцов лигнина осуществлялась экстракцией сероуглеродом и петролевым эфиром. Очищенные и высушенные образцы лигнина измельчались и просеивались через сито № 30 (900 отв. на см²).

Отобранные для анализов пробы предгидролизированных опилок после тщательной промывки высушивались и измельчались на дисковой мельнице. Остаток просеивался также через сито № 30.

Содержание метоксигрупп определялось по Кириалу и Бюну, содержание серы — сплавлением с магниевой смесью. Для определения количества кислых групп в лигнине применяется хемосорбционный метод (11) по несколько измененной методике. Проверка методом исчерпывающего метилирования диазометаном с последующим омылением метилированного продукта 5% -ной щелочью показала удовлетворительное совпадение результатов определения карбоксильных и кислых гидроксильных групп.

Содержание карбонильных групп определялось по количеству

связанного азота при реакции с солянокислым 2,4-динитрофенилгидразином.

Определение выхода ванилина при окислении щелочным нитробензолом проводилось по методике принятой в институте лесохозяйственных проблем АН Латв. ССР (10).

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Хегглюнд, Химия древесины, 1933, 163.
2. P. Klason, Ber., 53, 1864 (1920).
3. R. Freeman, F. Peterson, Ind. Eng. Chem., 13, 803, (1941).
4. Н. А. Розенбергер, Материалы ин-та бумаги, 34-35, 88, (1947).
5. Г. С. Косая. То же, 40, 92, (1953); Бум. пром. № 6, 8, (1955).
6. А. С. Коссой, Тр. Ленинград. ин-та им. Молотова, 2, 47, (1949).
7. А. С. Коссой, То же, 3, 44, (1955).
8. А. В. Буевской, А. Д. Подгорных, Бум. пром. № 11, (1940).
9. П. Н. Одинцов, В. С. Громов, А. Ф. Якушева, Изв. АН Латв. ССР, № 11, 31, (1952).
10. П. Н. Одинцов, З. Н. Крейцберг, Тр. ин-та лесохоз. проблем АН Латв. ССР, 6, 63, (1953).
11. К. И. Сысков, Т. А. Кухаренко, Зав. лаб., 13, 25, (1947); Т. А. Кухаренко, ЖПХ, 21, 291, (1948).
12. В. П. Карливан, П. Н. Одинцов, Изменения лигнина в древесине под действием натронных и сульфатных щелоков, в печати.
13. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина. Химия целлюлозы и ее спутников, 1953, 641.
14. T. Enkvist, M. Moilanen, Sv. Papperstidning, 56, 668 (1952).
15. B. Leopold, Acta Chem. Scand., 4, 1523 (1950).

I. EIDUKS

LATVIJAS PSR RAKSTURĪGĀKŌ MĀLU ĪPAŠĪBAS

Literatūrā ir aprakstītas vairāku atsevišķu mālu atradņu (1—6), vai arī mālu tipu (7—9) īpašības, bet nav visu Latvijas PSR mālu salīdzinošu datu. Tie ļoti vajadzīgi tagad, kad pareizi ir jāizvēlas izejvielas dažādu ļoti svarīgu keramisko izstrādājumu: apdares materialu, sienu un grīdu plāksnišu, drenu un kanalizācijas cauruļu, mineralvates, keramzita u. c. ražošanai. Tāpēc, lai gūtu plašāku pārskatu par šejienes mālu sastāvu, īpašībām un izlietošanas iespējām, tika savākti raksturīgākie visu pieejamo ģeoloģisko sistemu mālu paraugi no urbumiem, atsegumiem un raktuvēm un tika sīki izpētīti. Visu izpētīto paraugu kopskaits — apmēram 1000 paraugu. Ievāktiem paraugiem tika noteikts ķīmiskais, granulometriskais un mineraloģiskais sastāvs, fizikāli ķīmiskās un keramiskās pamatīpašības¹.

I. IZPĒTĪTO PARAUGU KLASIFIKĀCIJA

Pētāmie paraugi sagrupēti vispirms pēc ģeoloģiskās izcelšanās vecuma kārtībā 5 lielās grupās (I — V), tad katra grupa sīkāk pēc atradnēm, krāsas un plasticitātes (skat. 10. lpp.). Bez tam kvartārie māli pēc izcelšanās un ķīmiskā sastāva vēl sadalīti 4 tipos: V_a — V_d un norādīti kā parastie, tā jaunākie apzīmējumi (7, 10). Jāpiezīmē, ka robeža starp vidus- un augšdevonu laika secībā ir vairākkārt mainījusies (10, 11). 1951. gadā VNIGRI rīkotajā devona konferencē Leņģingradā tika atbalstīts P. Liepiņa ierosinājums pārcelt vidus- un augšdevona robežu starp Gaujas (a_3) un Salacas (a_2) svītām. Līdz ar pieminēto atzinumu daži agrāk par vidusdevona māliem apzīmētie paraugi (piem. Cēsu devona māli) turpmāk būtu jānosauc par augšdevona māliem.

Nav vēl vienveidības kvartāro mālu veidu apzīmēšanā. Ģeologu norādītie apzīmējumi (7) ir ļoti gari un tāpēc būtu jāmeklē izdevīgāki attiecīgo mālu apzīmējumi.

Tādējādi iegūtais sadalījums norādīts 1. tabulā.

¹) Eksperimentālā darba veikšanā piedalījās LVU silikātu tehnoloģijas katedras, Latvijas PSR ZA Ķīmijas instituta un bij. Zemes bagātību pētīšanas instituta darbinieki.

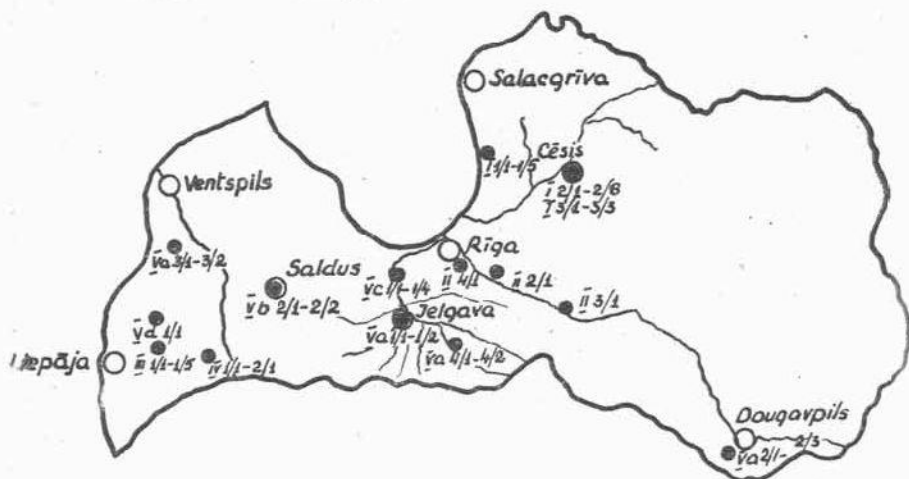
Izpētīto mālu paraugu grupējums

Apzīmējums	Nosaukums	Atrašanās vieta	Mālu krāsa
I. Vidusdevona (D_{2a2}) un augšdevona Gaujas svītas (E_{3?3}) māli			
1/1	plastiskie	Tūjas ķieģelnīca	zaļa
1/2	mazāk plastiskie	" "	" "
1/3	plastiskie	" "	violēta, tumši violēta, sarkana, sarkani brūna ar dažādu krāsu traipiem, dzeltena
1/4	mazāk plastiskie	" "	" "
1/5	" "	" "	dzeltenī sarkana
2/1	plastiskie	Cēsu apkārtnē	sarkana, sarkani violēta, violēta ar zaļiem traipiem
2/2	" "	" "	sarkana
2/3	mazāk plastiskie	" "	" "
2/4	" "	" "	zaļgani violēta
2/5	" "	" "	sarkani violēta
2/6	" "	" "	zaļa
2/7	" "	" "	" "
2/8	" "	" "	" "
3/1	plastiskie un mazāk plastiskie	Glūda-Cēsis	gaiši pelēka, pelēka, tumši pelēka ar sarkaniem traipiem, gaiši violēta, violēta, gaiši sarkana, gaiši zaļa, zaļgani dzeltena, tumši zaļa
3/2	" "	" "	zaļa ar violētiem traipiem
3/3	" "	" "	gaiši pelēka
4/1	plastiskie	Dažādi citi rajoni	sarkana, dzeltenī sarkana,
4/2	mazāk plastiskie	" " "	sarkana, sarkana ar zaļiem ieslēgumiem, violēta, sarkani violēta, zaļg. violēta
4/3	" "	" " "	zaļa
II. Augšdevona māli:			
1/1	plastiskie	Dažādi rajoni	zaļa, zilgani zaļa, brūni violēta
1/2	mazāk plastiskie	" "	zaļa un zilgani zaļa
2/1	plastiskie	Salaspils	zilgani zaļa
3/1	" "	Ķegums	brūna
4/1	Augšdevona mergēļi	Dofes rajons	balta
III. Juras māli			
1/1	plastiskie	bij. Nīkrāces Pulvernieki	pelēka, tumši pelēka, zilgani pelēka, gaiši pelēka,
1/2	" "	bij. Nīkrāces Pulvernieki	pelēka
1/3	mazāk plastiskie	" "	" "

Apzīmējums	Nosaukums	Atrašanās vieta	Mālu krāsa
1/4	plastiskie	„	melna, pelēki melna
1/5	mazāk plastiskie	„	melna, pelēki melna
IV. Triasa māli:			
1/1		bij. Nigrandes p. Aizputes apr. Kalnenieki 3. urb. 17 m dziļumā	brūna
2/1		bij. Nigrandes pag. Mucenieki 12. urb. 24 m dziļumā	zaļgana
V. Kvartārie māli			
Va. Slokšņu māli — lokālo piededāju baseinu māli:			
1/1	plastiskie	Jelgavas apkārtnē	brūna, brūni pelēka
1/2	pazāk plastiskie	„ „	brūna, gaiši brūna, brūni pelēka
2/1	plastiskie	Kalkūnu ķieģelnīca, b. Ilukstes apriņķī	brūna, pelēcīgi brūna, sarkani brūna
2/2		„	pelēki brūna
2/3	mazāk plastiskie	„	„
3/1	plastiskie	Padures ķieģelnīca, b. Padures pag.	pelēka, zilg. pelēka ar dzelteniem traipiem
3/2	mazāk plastiskie	„	brūna
4/1	plastiskie	Mežotnes ķieģeļu ceplis	brūna, pelēki brūna
4/2	mazāk plastiskie	„	„
5/1	plastiskie	Dažādi citi rajoni	pelēka, brūna ar dzelteniem traipiem
5/2	mazāk plastiskie	„ „ „	brūna, pelēki brūna, dzeltenī brūna
Vb — iekšējo ledāju baseinu māli:			
1/1	plastiskie	Dažādi rajoni	brūna, gaiši brūna, tumši brūna, sarkani brūna
1/2	mazāk plastiskie	„ „	„
2/1	plastiskie	Saldus ķieģelnīca	brūna, sarkani brūna, dzeltenī brūna, brūngani pelēka
2/2	mazāk plastiskie	„ „	brūna, violetī brūna, brūngani pelēka
Vc Smilšaini putekļainie māli — Baltijas baseina transgresijas māli:			
1/1		Kalnciema apkārtnē	pelēka, zilgani pelēka un zaļgani pelēka
1/2		„ „	zilgani pelēka
1/3		„ „	brūna, pelēcīgi brūna
1/4		„ „	brūna
Vd			
1/1	Gleija māli	Kazdanga	zaļgana

-- Lai ietaupītu telpu un iegūtu labāku pārskatāmību, turpmākās tabulās atzīmētas īpašību, svārstības, vidējie rezultāti un dažu atsevišķu raksturīgāku paraugu sastāvs un īpašības.

Ievāktu raksturīgāko paraugu atradnes norādītas uz Latvijas PSR kartes — 1. zīmējumā.



1. zīm. Izpētīto mālu paraugu atradnes.

Apzīmējumi: ○ lielākās pilsētas;
● atradnes.

2. PĒTĪŠANAS METODIKA UN REZULTĀTI

a) Ķīmiskais sastāvs

Ķīmiskais sastāvs noteikts pēc parastām silikātu analīzes metodēm, ievērojot galvenokārt klasiskos Hilebranda (12) un Karpova (13) norādījumus.

Nātriju noteica pēc cinka uranilacetāta metodes, bet organiskās vielas (tikai dažiem paraugiem) pēc Knopa (14).

Organisko vielu klātbūtne radīja traucējumus FeO noteikšanā. Lai noskaidrotu šo traucējumu apmērus un kļūdas, bija jāzardara attiecīgi pētījumi. Tika pārbaudītas trīs divvērtīgās dzelzs noteikšanas metodes līdz 3% humusvielu klātbūtnei (15). Noskaidrots, ka humusvielām nabagiem (0,3%) māliem FeO pareizi var noteikt pēc parastās Prata un Hilebranda un TiCl₃ metodes, bet humusvielām bagātiem māliem pēc Solovjovas (16) metodes.

Iegūtie rezultāti sakopoti 2. tabulā.

Pirmā rindiņā pie kāda atsevišķa apzīmējuma parādīts vidējais skaitlis, kas iegūts no vairākiem rezultātiem, bet otrā — norādītas svārstības.

Ailā — anal. paraugu daudzuma apzīmējums — norādīto skaitļu nozīme šajā un sekojošās tabulās šāda:

ja nav iepretim pētītā parauga apzīmējumam skaitļa, tad tas nozīmē, ka rezultāts ir viens, vai vidējs no diviem; ja iepretim māla apzīmējumam

skaitlis 1—vidējais rezultāts no 3 — 5 paraugiem,

„ 2 „ „ „ 6 — 10 „
„ 3 „ „ „ 11 — 20 „
„ 4 „ „ „ 21 — 50 „
„ 5 „ „ „ 51 — 100 „

b) Granulometriskais sastāvs

Mālu granulometriskais sastāvs noteikts pēc sietu analīzes un pēc areometra — Kasagrandes (17) — metodes. Atsevišķos mēģinājumos ar dažādiem māliem konstatēts, ka visu izpētīto mālu ļoti laba disperģēšana sasniedzama 0,05—0,1% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ūdens šķīdumā, ja mālu koncentrācija suspensijā nepārsniedz 2,5—5%.

Dažādu mālu granulometriskais sastāvs parādīts 3. tabulā un 1. zīmējumā, pēc F. V. Kotlova (18) ieteiktā paņēmiena.

c) Mineraloģiskais sastāvs

Raksturīgākiem mālu paraugiem mineraloģiskais sastāvs noteikts ar mikroskopiskām, termografiskām un rentgenografiskām metodēm un rezultāti jau publicēti (19, 20).

d) Fizikāli ķīmiskās īpašības

1) pH noteikšana

pH noteikšanai ņem gaisa sausus mālus un viegli tā sasmalcina, lai pēc iespējas nesaberztu atsevišķu minerālu graudiņus. Šādus mālus uzduļķo izvāritā un atdzesētā destilētā ūdenī (uz 1 daļu mālu ņem — 2 daļas ūdens) un ūdeņražā jonu koncentrāciju nosaka ar chinhidrona elektrodu. Salīdzināšanai pH noteikts arī ar stikla elektrodu un pehametru.

Iegūtie rezultāti sakopoti 4. tabulā.

Latvijas tipiskāko un nozīmīgāko mālu ķīmiskais sastāvs

2. tabula

Apzīmējums	Analizēto paraugu daudzuma apzīmējums	Karsēšanas zudums	CO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O+Na ₂ O	Na ₂ O	Kušņi	SO ₃
I															
1/2	2	3,2	—	73,4	12,96	3,23		0,029	0,77	0,56	1,84	3,98		10,41	
	2	2,8—4,8	—	71,5—75,9	11,8—13,6	3,1—3,3	0,39	0,02—0,03	0,6—1,6	0,3—0,9	1,4—9,1	3,5—5,2	0,6—1,02	9,5—14,7	
1/4		4,8	1,0	67,8	13,66	5,88			0,93	0,90	2,01	3,95		13,67	
		3,0—7,4	0—5	60,7—73,5	10,5—16,8	5,2—13,4	0—0,65		0,7—1,2	0,4—3,7	1,3—3,5	3,4—4,6		12,5—19,2	
1/5		4,8	—	63,7	16,83	7,27		0,06	0,94	0,48	1,77	3,94		11,46	
2/1	1	3,2		60,81	18,49	7,66		0,03	0,85	0,33	1,95	5,11		16,78	
		2,8—5,1	—	55,8—66,2	15,4—20,3	6,5—9,7	0,4—0,6	0,02—0,04	0,8—0,9	0,15—0,55	1,8—2,1	4,5—5,5		14,9—19,5	
2/2		5,13	—	60,60	19,14	7,23		0,04	0,87	0,15	1,88	5,34		15,51	
2/3	2	4,02	—	61,51	17,66	7,83		0,03	0,93	0,35	1,83	5,02	0,25	16,80	
		2,5—5,3	—	55,9—71,2	14,1—20,7	3,8—9,2	0,4—0,5	0,01—0,06	0,7—1,3	0,2—0,7	0,8—2,3	3,8—5,7	0,16—0,85	12,9—20,0	
2/4		4,1		66,36	17,03	3,81		0,02	1,0	0,3	1,64	5,68		12,45	
2/5		2,98		71,18	14,30	4,75			0,7	0,24	0,82	4,88		14,39	
2/6	2	3,6	—	68,93	15,89	3,35		0,02	0,81	0,27	1,58	5,16	0,56	12,08	
		2,9—4,4	—	64,0—72,4	13,5—19,2	2,0—3,9		0,02—0,03	0,6—1,0	0,14—1,0	1,3—1,8	4,6—5,7	0,2—0,8	11,1—13,5	
2/7		4,37		64,0	19,18	3,93	0,41	0,03	0,86	0,40	1,81	5,74		12,77	
2/8		2,9		72,36	13,49	3,14		zīmes	0,77	0,30	1,76	5,20		11,07	
3/1	3	5,34	0,1	58,12	22,79	6,31			0,77	0,58	1,88	4,69		14,23	
		3,96—6,2	0—0,2	53,4—64,1	20,0—25,0	4,6—10,2	0,82		0,4—1,2	0,2—1,0	1,5—2,5	3,4—6,3		13,5—17,2	
3/2		3,96		64,06	20,01	6,05			0,42	0,37	1,27	4,47	0,66	12,58	
3/3		5,16		56,52	25,03	5,48			0,53	0,73	2,16	4,51	0,61	13,44	
4/1	1	5,46	—	56,3	19,9	10,5		0,04	1,09	0,42	2,34	5,22	0,96	19,61	
		5,1—6,1	—	53,8—58,2	18,4—21,3	9,3—12,4		0,03—0,05	1,0—1,2	0,3—0,6	2,1—2,6	4,8—5,4	0,9—1,0	13,9—22,8	
4/2	2	5,06	0,7	64,13	15,03	7,58		0,04	1,09	1,06	2,47	3,72	0,53	15,96	
		3,4—6,4	0—2,5	57,1—79,9	13,2—16,7	5,0—9,85		0,02—0,06	0,7—2,3	0,2—2,2	1,4—3,4	2,9—4,2	0,3—0,65	13,7—20,5	
4/3	2	3,53	—	70,86	14,23	3,73		0,03	0,82	0,53	2,04	3,83	0,99	10,98	
		1,9—4,8	—	61,9—79,9	9,3—18,98	1,8—4,9		0,03—0,04	0,6—1,0	0,3—0,9	1,2—2,98	3,2—4,6	0,97—1,0	9,2—15,6	

2. tabulas turpinājums

Apzīmējums	Analizēto paraugu daudzuma apzīmējums	Karsēšanas zudums	CO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O+Na ₂ O	Na ₂ O	Kušņi	SO ₂
II															
1/1		13,0	7,5	47,34	15,3	7,17		0,03	0,67	5,85	6,26	4,41	0,33	25,39	
		9,6—16,4	4,6—10,4	43,9—50,8	13,3—17,3	6,4—8,0	1,20		0,6—0,7	4,2—7,5	5,2—7,3	3,9—4,9	0,05—0,6	24,3—28,1	1,02
1/2	1	7,8	4,2	55,05	17,1	5,64		0,02	0,58	2,67	4,4	5,81	0,71	19,12	
		5,8—11,5	0,7—0,5	51,5—61,1	14,7	3,9—6,8	1,30	1,01—0,03	0,4—0,7	1,5—4,1	2,4—6,4	5,2—6,5	0,6—0,8	17,97—21,9	
2/1		15,45	10,4	43,86	13,28	6,30			0,63	7,54	7,35	4,47	0,62	26,36	1,02
4,1		28,05	25,0	28,9	6,25	3,46			0,58	17,37	11,93	2,58	0,46	35,92	0,68
III															
1/1	1	8,35		70,1	16,19	1,53			1,87	1,41	0,39	0,8		5,0	
		5,7—13,0		59,0—78,7	9,1—22,4	0,9—2,4			1,1—3,5	0,6—2,2	0,1—0,7	0,2—1,6		4,0—8,3	
1/2		11,24	—	61,17	22,36	0,69			1,27	0,65	0,70	1,64		2,88	
1/3		7,38		73,2	13,82	1,01			1,6	1,43	0,30	0,69	—	5,03	
		4,09—7,4	—	69,5—79,5	12,3—16,3	0,9—1,4			0,8—2,4	1,3—1,6	0,27—0,33	0,5—0,9		4,4—5,8	
1/4		21,8—25,3		43,4—57,9	13,1—21,0	1,7—3,6			1,9—2,0	1,8—2,4	0,6—0,8	0,7—0,8			0,89—2,07*
1/5		16,2		65,04	12,93	1,86			0,83	2,27	0,55	0,71		6,22	1,45
IV															
1/1		12,96	9,1	44,60	14,27	8,66			0,86	10,08	3,28	4,44		28,04	
2/1		5,36	—	62,73	16,01	6,74			0,53	0,84	3,29	3,71		15,11	
Va															
1/1	2	11,5	7,2	51,18	13,7	6,48			0,80	8,61	3,9	3,98	0,81	23,7	
		10,5—13,4	5,7—13,4	49,9—56,0	9,0—18,5	3,0—8,75			0,7—0,9	7,1—10,5	3,6—4,1	3,2—5,3	0,9—1,4	20,9—26,8	
1/2	1	12,0	10,17	51,87	13,0	5,54			0,77	8,6	3,9	3,51		22,31	
		11,2—14,4	5,5—12,9	48,9—53,5	3,7—15,5	4,2—7,1			0,5—1,0	6,0—10,9	3,3—4,2	3,0—3,3		21,1—24,5	
2/1		9,70	5,9	55,56	15,52	6,4			0,53	5,96	2,77	4,64		19,31	
Vb															
1/1	1	9,53	4,5	56,1	15,79	5,5			1,0	3,86	3,04	3,14	0,7	18,84	
		8,4—11,8	2,6—6,4	51,6—62,4	14,0—16,9	4,5—8,4		0,05	0,9—1,0	0,7—7,0	1,9—4,3	2,9—3,3	0,1—1,3	13,8—20,0	
Vc															
1/1	1	13,3	10,8	55,49	9,72	3,34		0,01	0,5	8,84	4,89	3,6		21,28	
		12,4—15,5	9,5—11,3	54,7—57,9	8,3—12,1	3,0—3,7			0,4—0,6	7,5—9,96	4,1—5,6	2,6—4,2		21,0—22,0	
1/2		13,60	11,3	54,71	12,13	2,30	0,89		0,30	8,41	4,86	3,75		18,62	0,28
Vd															
1/1		6,64	—	58,44	19,13	6,72	1,11	0,019	0,75	0,83	2,26	4,54	0,1	15,12	

*) S

Latvijas tipiskāko un nozīmīgāko mālu granulometriskais sastāvs

Apzīmējums	Izpē- tito paraug- u daudz. apzīm.	Daļiņu caurmērs					
		1,0 mm ∧ 0,6 %	0,2 mm ∧ 0,6 %	0,05 mm ∧ 0,6 %	0,05— 0,005 mm 0,6 %	0,005 m ∨ 0,6 %	0,001mm ∨ 0,6 %
I							
1/1	1		0,3 0—0,6	21,4 19,2—26,0	31,7 29,5—40,1	46,9 41,0—56,0	
1/2	2		0,6 0—3,6	24,3 14,1—32,5	38,4 29,3—46,0	37,3 27,0—48,5	
1/3	4		0,5 0—4,6	16,8 2,8—28,1	36,1 24,2—60,7	47,1 31,3—66,0	
1/4	4		0,6 0,05—2,3	29,5 10,0—52,0	36,4 22,7—46,4	34,1 19,3—58,5	
1/5				16,5	37,7	45,8	
2/1	1			7,0 4,1—9,0	36,9 25,4—43,0	56,1 48,0—70,5	
2/2				9,0	43,0	48,0	
2/3	2		0,4 0,2—0,7	13,7 1,7—44,2	37,0 27,0—54,3	49,3 21,5—67,0	
2/4				14,5	45,6	39,9	
2/5				51	28	21	
2/6	2		0,2	24,7 14,0—39,5	44,6 32,5—50,6	30,7 22,9—41,8	
2/7				14	45	41	
2/8				26	47	27	
3/1	4		0,4 0—1,5	4,9 0—18,6	20,2 6,1—44,9	74,9 16,5—93,5	
3/2				9,5	44,9	45,6	
3/3				0,1	17,8	82,0	
4/1	1			9,5 5,0—11,4	34,0 33,0—35,8	56,5 53,0—60,5	
4/2	2		1,2 1,0—1,5	21,2 6,1—37,0	41,2 29,1—43,8	37,6 25,0—47,0	
4/3	1			24,0 8,1—40,7	35,0 25,3—48,4	41,0 29,4—51,6	
II							
1/1	1		3,0 0,2—5,7	6,0 0—38,0	14,1 0,5—28,5	79,9 45,5—99,5	50
1/2	1	1,5	1,6 0,3—4,0	2,6 0,3—10,5	24,0 7,1—32,0	73,4 44,9—92,6	
2/1				2,0	28,5	69,5	
3/1				3,8	4,0	91,6	
4/1		1,5	5,5	11	43	46	18
III							
1/1	3		10,3 0,7—24,0	35,3 1—58,1	23,9 11,1—39,9	40,8 22,9—74,0	
1/2				1,0	25	74	

3. tabulas turpinājums

Apzīmējums	Izpētīto paraugu daudz. apzīm.	Daļiņu caurmērs					
		1,0 mm %	0,2 mm %	0,05 mm %	0,005— 0,0005 mm %	0,005 mm %	0,001 mm %
		Λ	Λ	Λ	— —	V	V
1/3	3	8,2 0,1—39,8	12,0 2,1—39,3	54,8 33,0—75,0	19,4 7,6—43,7	25,8 11,0—49,0	
1/4	4	3,1 1,4—4,9	11,7 0,8—25,2	35,7 12,5—59,5	27,1 13,4—44,0	36,2 19,9—55,0	
1/5	2	4,2 0,1—17,5	11,8 1,8—24,7	40,0 28,5—71,0	27,5 14,1—41,9	32,5 14,9—50,0	
IV							
1/1				3,0	36,2	60,8	34
2/1				12,5	32,7	54,8	43
Va							
1/1	4	1,2	0,4 0,03—1,9	6,1 0,8—16,0	34,5 9,3—48,9	59,3 42,1—89,6	35—54
1/2	4	0,8 0,3—1,3	1,0 0,05—10,2	9,6 0,4—41,9	43,2 10,7—71,0	47,3 5,4—61,3	
2/1	3	0,1 0,1—0,2	1,0 0,1—4,9	6,5 2,1—21,2	44,3 32,8—78,2	49,2 16,4—64,5	
2/2				2,1	34,4	64,5	38
2/3	3	0,1 0,1—0,4	0,6 0,1—4,0	9,9 3,0—25,0	56,8 43,2—74,4	33,3 16,5—40,5	10,3— —18
3/1			0,1	3,3 3,0—3,5	22,7 21,5—23,9	74,0 72,6—75,5	
3/2			2,7	29,0	22,8	48,2	
4/1	1		0,3 0,1—0,3	2,0 1,5—2,5	41,4 37,2—47,2	56,6 70,8—61,3	
4/2	2		0,9 0,1—1,8	11,2 1,0—48,0	71,9 37,5—90,6	16,9 5,2—37,8	
5/1			0,1	8,5	39,3	52,2	
5/2	2	1,5 0,7—2,3	2,0 0,1—5,6	8,0—9,0 23,8 10,2—44,8	21,6—57,0 35,3 24,5—42,6	35,0—69,4 40,9 28,0—65,0	
Vb							
1/1	4		1,7 0,1—8,0	5,4 0,8—32,5	35,2 13,2—57,4	59,4 39,6—85,4	
1/2	4		6,0 0,2—19,8	20,9 1,0—55,0	46,8 24,0—71,2	32,3 16,2—54,0	
2/1	4		0,2 0,1—1,0	5,0 2,5—10,0	49,5 29,3—60,3	45,5 33,7—67,2	
2/2	3		0,4 0,1—1,7	6,0 2,8—13,0	64,0 53,8—72,2	30 21,6—38,7	

3. tabulas turpinājums

Apzīmējums	Izpē- tīto paraug- u daudz. apzīm.	Daļiņu caurmērs					
		∧ 1,0 mm %	∧ 0,2 mm %	∧ 0,05 mm %	0,05 — — 0,005 mm %	∨ 0,005 mm %	∨ 0,001 mm %
Vc							
1/1	5	0,2 0,1—0,2	0,8 0,1—4,3	16,5 4,5—52,8	61,5 31,2—77,5	21,0 14,0—32,9	17,4
1/2	3		0,5 0,1—1,3	28 14,0 9,0—36,3	45,9 60,5 31,2—70,6	26,1 25,5 14,2—50,5	
1/3				27,0	48	25	
1/4							
Vd							
1/1				6	12	82	68

4. tabula

Latvijas PSR dažādu mālu pH

Apzīmējums	Činhidrona elektrods	Stikla elektrods	Pehamtrs
I			
1/1	7,4		
1/3	6,5		
1/3*)	7,3		
1/4	7,9		
2/2	6,7		
2/3	7,3		
3/1	6,7	7,2	7,0
4/2*)	8,4		
4/2*)	8,5		
4/2	7,4		
II			
1/2	7,6	8,1	8,0
2/1	7,4	7,8	8,0
Va			
5/1	8,0		
Vb			
1/1	8,3		
1/1*)	8,3		
Vd			
1/1	4,6	4,2	5,0

Piezīme. Ir jāatzīmē, ka samtiem māliem pH bija nedaudz lielāks.

*) Citas krāsas vai atradnes paraugs.

2) Apmaināmie kationi

No adsorbēto apmainīties spējīgo jonu klātienes lielā mērā atkarīgas mālu īpašības, tāpēc to noteikšanai pievērš arvien lielāku uzmanību. Vispārīgi vietējo mālu adsorbcijas spējas svārstās diezgan plašās robežās. Tā kā daļa mālu bija ar karbonātu saturu, tad izvēlējās K. K. Gedroica K_2CO_3 metodi (22).

Iegūtie rezultāti sakopoti 5. tabulā.

5. tabula

Apmaināmo kationu saturs dažos raksturīgākos mālos

Apzīmējums	Apmaināmie kationi m. ekv./100 g
I	
1/3	11,5
3/1	12,5
II	
2/1	17,6
Va	
1/1	11,7
Vc	
1/1	8,9
Cellicas kaolīns	4,7
Prosjanovas kaolīns	3,4
Oglanlīniskas bentonīts	39,5

3) Radioaktivitāte

Dažiem Latvijas PSR māliem radioaktivitāti noteicu ar fonktoskopu (Gintera Tegetmeijera firmas). Izrādījās, ka vāji radioaktīvi bija diezgan daudzi paraugi, turklāt kāds ziemeļu Vidzemes sarkanais devona māls un kāds Latgales kvartarais māls uzrādīja lielāko radioaktivitāti — 0,26 Macha vienības.

Jāatzīmē, ka šejienes ūdeņu radioaktivitāte pēc profesora J. Kupša (23, 24) pētījumiem ir šāda:

Valmieras sāls ūdens	— 0,9	Macha vienības
Siguldas dzelzs ūdens	— 0,12	„ „

e) Keramiskās pamatīpašības

Iejaucamo ūdeni noteic pēc parastās metodes.

Žāvēšanas lineārais sarukums noteikts pēc galīgas izžāvēšanas $120^{\circ}C$ temperatūrā. Jāatzīmē, ka paraugu izmēri, kas jālieto žāvēšanas un apdedzināšanas sarukuma noteikšanai, līdz šim vēl nav standartizēti. Tāpēc dažādas laboratorijas

un pētnieki lieto dažāda izmēra paraugus. Rezultatus izvērtējot ir jāievēro, ka sarukums atkarīgs no daudziem faktoriem. Tā pazīstamais čehu keramiķis O. Kalauners (25) norāda, ka sarukums maziem ķermeņiem lielāks nekā lieliem ķermeņiem, bet A. V. Jaroševskis atzīmē, ka sarukuma lielums atkarīgs no mitruma, no žāvēšanas ātruma un ka vislielākais sarukums novērojams lēni žāvējot (26, 27).

Pēc žāvēšanas sarukuma māli iedalīti plastiskos (žāv. sarukums kvartāriem māliem $> 8\%$, bet devona māliem $\rightarrow 7\%$ un neplastiskos mālos (< 8 , resp. 7%).

Tika konstatēts, ka ātri žāvētiem paraugiem žāvēšanas sarukums ir mazāks nekā lēni žāvētiem paraugiem. Tāpat žāvēšanas sarukums ir mazāks maziem paraugiem, kas jāņem vērā rezultātus izvērtējot rūpniecības vajadzībām.

Turpmāk mālu keramisko īpašību noteikšanai lietoju mazos paraugus $3 \times 1 \times 1$ cm tāpēc, ka lielākiem paraugiem bieži trūka mālu. Šādu paraugu lietošanai vēl šādas priekšrocības: ātra izveidošanas, izžāvēšanas un apdedzināšanas iespēja, var iztikt ar mazākām elektriskām krāsnīm un tām ilgāks darba mūžs, un izveidotie paraugi atļauj noteikt arī mehānisko izturību (lieces pretestību).

Iegūtie rezultāti dod pilnīgi reproducējamus skaitļus un iespēju noteikt mālu noderību un piemērotību dažādu izstrādājumu pagatavošanai.

Vajadzīgais minimalais mālu vairums visu keramisko īpašību noteikšanai (10 paraugi) — 60 g.

Krāsni līdz maksimālai temperatūrai karsēja vienmērīgi, kāpināšanas ātrums 150° C stundā, maksimālās temperatūras izturēšanas laiks viena stunda, atdzesēšana lēna (pēc izturēšanas izslēdza strāvu un ļāva atdzist — ap 12 stundas).

Pēc apdedzināšanas apskatīja paraugu ārējo izskatu. Tad paraugiem noteica sarukumu, tilpuma svaru un ūdens uzsūkšanas spēju, vārot tos 4 stundas. Jāatzīmē, ka pēc R. Pevznera (28) pētījumiem var iztikt ar 2 stundu ilgu paraugu vārišanu.

Pēc tam aprēķināja:

- a) temperatūru, kad ūdens uzsūkšana $\geq 15\%$,
- b) klinkerēšanas temperatūru (ūdens uzsūkšana $\leq 5\%$),
- c) saķepšanas temperatūru (ūdens uzsūkšana $\leq 2\%$) un
- d) uzpūšanās — deformēšanas temperatūru.

Saķepšanas temperatūru noteica:

- a) pēc dažādā temperatūrā apdedzināto paraugu ārējā izskata,
- b) pēc ūdens uzsūkšanas,
- c) pēc apdedzināšanas sarukuma,
- d) pēc tilpuma svāra.

Apzīmējums	Izpē- lito paraugu dau- dzuma apzi- mē- jums	Karsēša- nas zudums	CO ₂	Iejauc- mais ūdens	Zāvēšanas lineārais sarukums	Iz- zāvēta pa- rauga lieces pret. kg/cm ²	Zūša- nas jūtības koef.	Apdedz. temperatūra, kad ūdens uzsūksnā 15% °C	Apdedzināta parauga krāsa	Klinkerē- šanās tempera- tura °C	Saķepša- nas tempera- tura °C	Kopējais maksī- malais sarukums	Saķepuša parauga krāsa	Uzpūšanās vai deformē- šanās temperatūra U vai K* °C	Intervāls		Ugun- turība °C
															starp klink. un deform. t-ru °C	starp saķep. un deform. t-ru °C	
I																	
1/1	1	3,8 3,59—4,07	—	27,8 24,6—30,4	7,7 7,6—8,0			1000—1050	sark. brūna	1115 1060—1170	1175 1160—1190	12,6 12,5—12,8	brūna, sark. brūna	1225 1202—1230 U	110 50—140	50 30—70	
1/2	3	3,1 2,29—3,8	—, +	23,4 18,8—28,4	6,0 4,4—6,8	35		~1050	sarkana	1188 1170—1220	1205 1190—1240	7,5 5,0—10,0	zaļg. brūna zaļgana	1228 1200—1250 K	40 31—50	23 10—40	1335 1290—1380
1/4	4	4,32 2,79—7,68	—, +	29,97 22,0—37,9	7,8 7,1—9,2	52		900—1000	sark. brūna	1122 1000—1170	1149 1080—1210	13,7 10—16,8	tumši sark. kani brūna	1200 1130—1240 U	77 50—150	50 20—100	
1/4	4	4,8 1,7—9,0	—, +	21,6 15,7—29,8	5,4 1,6—6,8	41—65		1000—1130	sark. brūna	1138 1000—1200	1155 1100—1250	12,6 3,6—15,0	..	1190 1120—1250 U, K	52 20—120	35 20—70	1300 1260—1380
1/5		4,8	—	26,6	6,0					1110	1130	14,0	..	1180 U	70	50	1380
2/1	1	4,0 2,6—5,34	—	33,92 25,8—38,9	7,4 7,0—7,0			850—900	sark. brūna sarkana	1070 1000—1100	1110 1050—1200	14,0 10,1—19,2	..	1150 1100—1200 U	80 70—110	50 40—70	1320 1280—1380
2/2		5,13	—	39,8	7,6			850	sarkana	1090	1130	19,2	..	1200 U	110	70	1380
2/3	2	3,9 2,6—5,2	—	28,0 26—33,1	5,5 3,2—6,8			900—950	sarkana	1137 1000—1220	1103 1030—1240	11,0 7,1—16,4	..	1139 1100—1230 U, K	84 10—110	53 10—100	1327 1280—1380
2/4		4,1	—	31,1	6,0			900	sarkana	1070	1080	14,0	..	1180 U	110	100	1280
2/5		2,98	—	20,6	3,2					1220	1240	19	..	1250 K	30	10	1380
2/6	2	3,6 2,9—4,37	—	25,7 23,2—31,1	4,5 4,0—6,0				gaiši sarkana	1135 1170—1220	1155 1090—1240	12,4 11,2—14,0	..	1205 1160—1270 U, K	70 40—130	50 30—110	1340 1280—1380
2/7		4,37	—	25,9	4,0					1070	1090	12,8	..	1200 U	130	110	1350
2/8		2,9	—	23,7	4,0					1180	1200	11,2	..	1230 K	50	30	1320
3/1	4	5,41 3,96—7,02	—, +	41,2 29,8—45,7	7,7 6,0—10,0			800—900	gaiši brūna	950 900—1050	990 940—1070	13,8 7,9—17,2	..	1080 1020—1170 U	130 80—120	90 40—130	1420 1380—1460
3/2		3,96	—	32,9	8,0	50				1040	1070	14,4	..	1170 U	130	100	1150—1440
3/3		5,16	—	39,1	8,8					900	940	15,2	..	1060 U	160	120	1200—1380
4/1	1	4,79 2,80—6,09	—	22,5 25,1—29,6	7,8 7,5—8,4					1000	1050	10,8	..	1090	90	40	1300
4/2	2	4,58 2,86—6,45	1,3 0,66—2,4	23,9 19,5—28,2	5,8 4,8—6,8					1080 1050—1110	1126 1080—1200	10,1 5,8—13,2	..	1156 1130—1180 U, K	76 50—110	30 10—60	1290 1260—1310
4/3	2	3,61 1,84—4,84	—	23,3 20,1—28,5	5,25 3,6—6,4				gaiši brūna	1100 1050—1230	1130 1080—1240	10,1 7,1—13,2	..	1160 1120—1260 U, K	60 30—80	30 20—40	1350 1290—1410
II																	
1/1	1	13,03 9,62—16,4	8,67 4,62—15	37,8 21,2—44,2	8,17 7,2—10,0	49				1050—1130							
1/2	1	11,96 5,76—28,0	4,23 1,6—9,5	26,9 21,2—35,6	5,9 4,9—6,7			900—1000	gaiši brūna	1040							1110—1300
2/1		16,4	10,4	31,2	7,8					1130	1150			1160	30	10	1290
4/1		28,05	25,0	21,8	6,5				balta	1200	nesaķep			1230 K			1250
III																	
1/1	3	9,32 5,14—16,7		29,8 19,0—41,3	9,4 8,0—13,4			1100	dzeltena, balta								
1/2		11,24	—	37,0	10,0					1150	1200	16,8					1610
1/3	3	10,61 3,0—39,7		21,2 18,0—28,3	5,2 2,4—7,8			1100—1300	dzeltena		nesaķep						1600 1550—1650
1/3	4	22,19 8,83—41,6		37,7 23,7—59,6	10,8 8,3—14,1			1100—1300	..								1480 1470—1490
1/5	2	17,24 10,86—40,0		32,2 22,2—40,3	5,9 3,5—6,7			1300	..		nesaķep						1480 1460—1510
IV																	
1/1		12,96	9,1	34,5	10,1				sārta	1080	1100	14,0		1120	40	10	1180
2/1		5,36	—	35,2	10,0				brūna	1000	1060	13,3		1070	70	10	1240
Va																	
1/1	4	12,21 10,53—13,45	7,85 5,7—11,4	29,9 22,4—39,3	9,2 8,0—11,6			1050	iesārta	1112 1090—1120	1120 1100—1150	15,2 13,0—16,9	tumši, brūn vai zaļg. dzelt.	1148 1130—1170 K	36 30—50	22 10—40	1153 1140—1160
1/2	3	12,0 11,2—14,4	10,2 5,5—12,9	26,3 17,9—34,6	5,8 2,4—7,8			1080	..	1138 1110—1180	1146 1120—1190	14,6 9,8—18,4	..	1165 1140—1180 K	27 10—50	19 10—40	1170 1130—1210
2/1	3	10,72 4,41—18,2	5,0 1,8—8,7	27,7 21,8—34,4	9,15 8,0—10,4			900—1070	..	1094 1020—1160	1128 1040—1190	15,4 11,2—17,6	..	1148 101—90160 U, K	54 10—90	20 20—50	1175 1160—1180
2/2				33,0	10,0					1090	1130	16,0		1150	60	20	1180
2/3	5	10,22 9,63—10,8	5,14 2,5—7,9	23,6 18,8—26,5	6,4 2,8—7,9			1050—1100	..	1160 1150—1170				1170 K	10		1175 1170—1180
3/1			7,52 5,32—9,72	30,5 30,3—30,7	10,2 9,6—10,8			1020	..	1100 1080—1120	1100 1090—1130	15,5 13—16,5	dzelt. brūna	1150 1140—1160 K	50 30—70	40 20—60	1185 1170—1200
3/2			7,17	22,4	7,6			1050	..	1140	1160		..	1170 K	30	10	1170
4/1	2	12,15 4,4—15,0	9,86 7,0—12,4	29,6 27—31,5	9,8 9,0—11,0			1050—1100	..	1108 1070—1130	1112 1080—1140	15,9 14,0—17,2	dzelt. pel. brūna	1148 1130—1160 K	40 30—60	36 20—50	1171 1160—1190
4/2	3	11,6 0,7—14,8	9,0 0—12,6	21,2 17,6—23,0	5,3 2,7—7,1			1070—1120	iesārta	1150 1130—1160	1160 1140—1170	14,2 5,5—16,9	dzelt. pel. brūna	180 1160—1190 K	30 10—40	20 10—30	1190 1170—1265
5/1		13,8	9,8	25,9	9,0					1080	1100	12,2		1135	55	25	1215
5/2	2	9,3—15,4 15,16 15—15,4	3,4—14,3 9,2 7—14,2	25,2—26,6 22,4 16,6—27,5	8—10,0 5,9 4,0—7,0					1000—1160 1143 1120—1170	1050—1170 1155 1130—1180	10,4—14,0 12,8 10,6—15,0		1080—1190 K 1171 1150—1200 K	30—80 28 20—30	20—30 15 10—20	1190—1240 1201 1120—1210
Vb																	
1/1	3	8,9 3,4—12,9	6,2 0,46—14,4	29,9 23,2—38,0	9,1 8—13,7	2,7		1000	sārta, sark. brūna	1070 1000—1130	1092 1030—1140	13,9 8,3—18,0	tumši sark. brūna	1138 1050—1180 U, K	68 40—100	46 30—60	1198 1130—1250
1/2	3	9,38 2,5—12,9	5,07 0—10,1	26,2 12,6—33,6	5,6 3,0—7,7			1080	..	1132 1080—1150	1145 1110—1160	8,78 2,75—14,0	..	1170 1130—1180 U, K	38 20—50	25 10—40	1220 1130—1350
2/1	4	14,0 3,5—16,5	11,4 0,1—13,5	28,2 24,2—42,0	9,5 8,2—14,0			1000—1120	iesārta pel. dzelt.	1140 1000—1170	1150 1100—1180	16,7 12,9—22,7	dzelt. brūna	1170 1100—1190 U, K	30 10—110	20 10—80	1190 1170—1240
2/2	3		11,8 0,1—14,8	22,5 20,7—24,8	6,8 5,5—7,8			1100—1150	..	1152 1140—1170	1168 1160—1180	15,6 15,3—18,4	..	1186 1180—1200 K	34 10—40	18 10—20	1196 1190—1215
Vc																	
1/1	5	13,3 12,45—15,5	10,39 6,3—12,9	24,4 18,6—32,3	4,4 1,6—6,4			1120—1160	pel. dzelt.	1180 1140—1190	1185 1150—1200	13,6 11—14,4	zaļi dzelt.	1200 1160—1230 K	20 10—30	15 10—30	1210 1180—1230
1/2	4	13,6	11,3	30,1	6,4			1150	..	1190	1200	14,4	..	1210 K	20	10	1220
1/3		13,69 12,7—14,6	11,4 8,7—13,5	23,7 19,7—26,7	4,7 2,6—6,8			1120—1160	..	1176 1150—1190	1180 1170—1200	12,5 10,6—16,5	..	1200 1190—1230 K	20 10—60	20 10—30	1220
1/4		14,09	12,0	23,6	4,9	42	0,64	1160	..	1180	1190	12,0	..	1210 K	30	20	1215
Vd																	
1/1				42,3	10,9	48		1010	gaiši brūna	1080	1100	18	brūna	1140 U	60	30	1230

* Ar „U” apzīmētie paraugi uzpušas, bet ar „K” apzīmētie — kust.

Saķepušu paraugu raksturīgākās pazīmes: krasa krāsas maiņa, ciešas, spožas kārtiņas rašanās virspusē. Ja pilnīgi saķepušu paraugu apdedzina augstākā temperatūrā, tad tas vairs nesaraujas.

Mālu uzpūšanās vai deformēšanās sākumu nosaka pēc parauga vispārējā pieauguma, kas seko pēc maksimālā apdedzināšanas sarukuma, vai arī pēc lielu vai mazu pūšļu rašanās, kas atgādina šagrenādu, tilpuma svāra pieaugšanas, vai arī pēc stūru un malu daļējas apkušanas.

Ugunturība noteikta pēc OST 3267.

Iegūtie rezultāti sakopoti 6. tabulā.

3. REZULTATU IZVĒRTĒJUMS

1.—6. tabulās sakopotie rezultāti norāda, ka dažādās Latvijas vietās sastopami melni, pelēki, zilgani pelēki, zilgani zaļi, zaļi, brūni, pelēcīgi brūni, sarkani brūni, dzeltenī brūni, tumši violeti, violeti, sarkani violeti, sarkani un gandrīz balti māli.

Bieži vienā māla paraugā sastopamas vairākas krāsas lielāku vai mazāku ieslēgumu veidā.

Zaļā krāsa atkarīga no zaļo minerālu, piemēram, ragmana, chlorita, glaukonīta u. c. klātbūtnes. Šiem māliem parasti liels FeO saturs.

Melnu nokrāsojumu dod organiskās vielas; dzeltenu, brūnu, sarkanu un violetu — dažādas hidratācijas pakāpes dzelzs oksīda klātie. Baltā krāsa mūsu republikā raksturīga mergēļiem.

Atsevišķu ģeoloģisku sistemu dažādu atradņu plastisko un mazāk plastisko mālu paraugu granulometriskais sastāvs svārstīgs. Mālu atsevišķu graudiņu frakciju svārstības šādas:

$\varnothing < 0,005 \text{ mm}$	— 5,3 — 99%.
$\varnothing 0,005 — 0,05 \text{ mm}$	— 0,5 — 90,6%.
$\varnothing > 0,05 \text{ mm}$	— 0,1 — 75%.

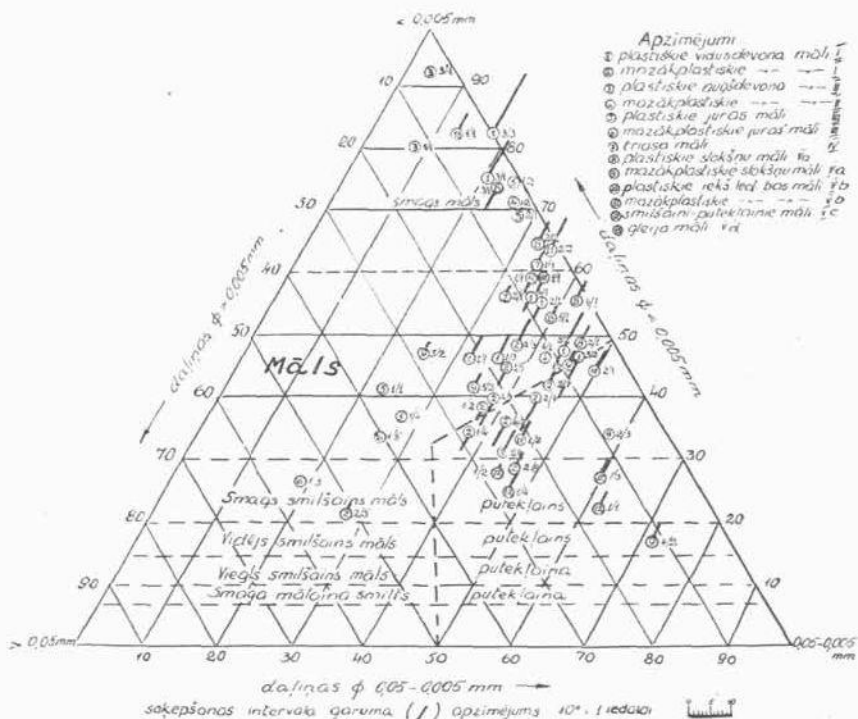
Vislielākais putekļu ($\varnothing 0,005 — 0,05 \text{ mm}$) saturs — $\sim 90\%$ — konstatēts Mežotnes slokšņu mālos.

Attiecīgie vidējie skaitļi diezgan līdzīgi, piemēram, vidusdevona zaļiem un dažādu krāsu māliem, slokšņu māliem utt. (sk. 3. tabulu un 2. zīmējumu). Vissmalkākie ($\varnothing < 0,005 \text{ mm}$) ir Salaspils rajona augšdevona māli, tiem seko Kazdangas gleija māli, Cēsu Glūdas devona māli, tad slokšņu u. c. māli. Vislielākais smilšu saturs ($\varnothing > 0,05 \text{ mm}$) juras un dažos violetos devona mālos, bet vislielākais putekļu ($\varnothing 0,05 — 0,005 \text{ mm}$) saturs Mežotnes ķieģeļuīcas slokšņu mālos, tiem seko smilšaini putekļainie Kalnciema māli.

Vai visi 1. zīm. norādītie paraugi ir māli?

P. S. Filosofovš (29) mālus + smilšu sedimentus pēc granulometriskā sastāva iedala šādi:

māli	—	≥ 30% daļ.	∅ ≤ 0,005 mm
smilšainie māli (суглинки)	—	30—10 %	∅ ≤ 0,005 mm
mālainas smiltis (супеси)	—	10—5 %	" " " "
smiltis	—	5 un < 0%	" " " "



2. zīm. Latvijas PSR tipiskāko un nozīmīgāko mālu granulometriskais sastāvs un saķepšanas intervāls.

Pēc šā iedalījuma ar vārdu „māli” būtu jāatzīmē gandrīz visi darbā par plastiskiem māliem apzīmētie paraugi (izņēmums daži jūras un sloksņu māli), bet liela daļa mazāk plastisko mālu — par smilšainiem māliem.

Vislielākais ieaucamā ūdens daudzums ir dažiem jūras melniem māliem (līdz 59,6%), kam arī vislielākais žāvēšanas sarukums (14,1%), tad seko Kazdangas glejva māli (žāvēš. sarukums 8%), Cēsu Glūdas māli (vid. 41,2%) utt. Mazākais ieaucamā ūdens vairums vispār ir mazāk plastiskiem Tūjas devona māliem, bet

vismazākais žāvēšanas lineārais sarukums ir dažiem Kalnciema smilšaini putekļainiem māliem (1,6%).

A. V. Jaroševskis (30) pēc iejaucamā ūdens mālus iedala šādi:

trekni māli	— 30—45%	iejaucamā ūdens
vidēji plastiski māli	— 20—30%	„ „
liesi māli	— 15—20%	„ „

Surovcevs (31) apzīmē mālus, kam žāvēšanas sarukums 10—12%, par labi plastiskiem, 6—8% — par vidēji plastiskiem, bet 6% — par maz plastiskiem māliem. Pēc šiem iedalījumiem mūsu mālu vidū ir visu kategoriju pārstāvji.

Analizējot tabulās atzīmētos skaitļus, redzams, ka starp mālu smalkumu, iejaucamo ūdeni un žāvēšanas sarukumu visos gadījumos nav noteikta sakara.

Plastiskie māli (parasti tie ir arī smalkākie māli) klinkerējas un saķep zemākā temperatūrā nekā mazāk plastiskie māli. Zemākā klinkerēšanās (vid. 950°C) un saķepšanas (vid. 990°C) temperatūra ir Cēsu glūdas māliem. Šiem māliem ir arī garākais intervāls starp klinkerēšanās (vid. 130°C), kā arī saķepšanas (vid. 90°C) un uzpūšanās temperatūru. Mazāk plastiskiem un kušņu bagātiem māliem ir īsāks klinkerēšanās, resp. saķepšanas intervāls nekā plastiskiem māliem, un visīsākais intervāls ir Kalnciema smilšaini putekļainiem māliem (vid. 20°C, resp. 10°C).

Raksturīgākās mālu keramikās pamatīpašības dažādiem māliem svārstās šādās robežās:

1) iejaucamais ūdens	— 15,7—59,6%
2) žāvēšanas lineārais sarukums	— 1,6—14,1%
3) izžāvēta parauga lieces pretestība	— 35—65 kg/cm ²
4) žūšanas jutības koeficients	— 0,54—2,7
5) apdedzināšanas temperatūra, kad ūdens uzsūkšana 15%,	— 800—1300°C
6) klinkerēšanās temperatūra (saķepošiem māliem)	— 900—1230°
7) saķepšanas temperatūra	— 940—1240°
8) uzpūšanās vai deformēšanās temperatūra	— 1020—1260°
9) klinkerēšanās intervāls	— 10—180°
10) saķepšanas intervāls	— 0—120°
11) kopējais maksimālais sarukums	— 2,7—22,7%
12) ugunsizturība	— 1120—1650°C

Izpētīto mālu ķīmiskā sastāva svārstības šādas:

Karsēšanas zudums	— 1,87—28,05%
CO ₂	— 0—25,0 „
SiO ₂	— 28,90—79,9 „
Al ₂ O ₃	— 6,25—25,03 „
Fe ₂ O ₃ kop.	— 0,69—13,37 „

Nr. p. k.	Mālu tipa apzīmējums	Dabiskā māla		Plasticitāte (pēc zāvēšanas sarūkuma)	Smalkuma apzīmējums	Apdedzinātu porainu paraugu krāsa	Vidējā saķepšanas temperatūra °C	Saķepšanas intervāls °C	Ugunturība °C	Mineralogiskais sastāvs	Noderība
		krāsa	speciālas pazīmes								
1.	Devona Al ₂ O ₃ bagātīe	zaļa, peleka	biezi slāņi, vienmērība	labiplastiski 7,7	ļoti smalki 75+20+5	gaiši brūna	990	garš	1420	Vizlas veidīgie mālu minerali, kvarcs.	Klinkeriem, keramzītam.
2.	Vidusdevona un augšdevona Salacas svītas plastiskie	zaļa, sarkana violeta utt.	citas krāsas mālu ieslēgumi, nevienmērība	labi plastiski 7,6	smalki 50+37+13	sarkani brūna	1100	vidējs 50	1300	"	Klinkeriem, apdares materiāliem, drenēm, kārnīņiem, podniec., kanaliz. caurulēm.
3.	Vidusdevona un augšdevona Salacas svītas mazāk plastiskie	"	"	vidēji plastiski 5,7	putekļaini 38+39+23	sarkana	1150	īss 40	1350	Kvarcs, vizlas veidīgie mālu minerali	Ķieģeļiem
4.	Augšdevona ar mazu karbonātu saturu	zilgani zaļa	vienmērība	labi plastiski 8,0	ļoti smalki 77+19+4	gaiši brūna	1130	ļoti īss 10	1180	"	Glazurām, drenēm.
5.	Augšdevona ar lielu karbonātu saturu	zaļgana, peleka, brūna	"	vid. plastiski 6,5	putekļaini 46+43+11	sārta, balta			1250	Karbonāti, kvarcs, vizlasveid. mālu minerali.	Krāsns, podiņiem.
6.	Juras gaišie, plastiskie	peleka	plāni slāņi, nevienmērība	labi plastiski 9,4	smilšaini 41+24+35	dzeltēna balta	1200	nen.	1610	Kvarcs, kaolīnīts.	Pusugunturīgiem izstrādājumiem.
7.	Juras gaišie mazāk plastiskie	"	"	maz plastiski	smilšaini 26+19+55	dzeltēna		nesaķep.	1600	" "	"
8.	Juras tumšie plastiskie	melna	"	teicami plastiski 10,8	smilšaini 36+27+37	"		nen.	1480	Kvarcs, kaolīnīts, dzelzs sulfīdi	Dabiskā veidā nederīgi.
9.	Juras tumšie mazāk plastiskie	"	"	mazplastiski 5,9	smilšaini 32+28+40	"		nesaķep	1480	" "	"
10.	Triasa māli bezkarbonātu	zaļgana	vienmērība	teic. plastiski 10,0	smalki 55+33+12	brūna	1100	ļoti īss	1240	Vizlasveidīgie mālu minerali, kvarcs, montmorilonīts.	Adsorbenti.
11.	Triasa māli ar karbonātu saturu	brūna	"	teic. plastiski 10,8	smalki 61+36+3	sārta	1060	ļoti īss 20	1180	"	"
12.	Slokšņu un līdzīgi māli plastiskie	brūna, peleka	biezi slāņi, slokšņaina uzbūve	labi plastiski 9,4	smalki 56+39+5	iesārta	1110	īss 25	1180	Vizlasveid. mālu minerali, kvarcs, karbonāti.	Kārnīņiem, sienu majolikas plāksnītēm, podniec. izstrādājumiem, glazurām, mineralvilnai.
13.	Slokšņu un līdzīgi māli mazāk plastiski	"	"	vid. plastiski 6,1	putekļaini 36+49+15	"	1150	ļoti īss 15	1190	"	Ķieģeļiem
14.	Kvartārie māli ar mazu karbonātu saturu, plastiskie	brūna, sarkani brūna	nevienmērība	labi plastiski 9,1	smalki 60+35+5	sārta, sarkani brūna	1090	vidējs 46	1200	Vizlasveid. mālu minerali, kvarcs.	Podniecībai, drenēm, kārnīņiem, klinkeriem, keramzītam.
15.	Kvartārie māli ar mazu karbonātu saturu, mazāk plastiskie	brūna	"	mazplastiski 5,6	putekļaini 32+47+21	"	1050	ļoti īss 25	1220	"	Ķieģeļiem.
16.	Smilšaini putekļainie kvartārie (Kalcie-ma)	peleka, brūna	biezi slāņi, vienmērība	maz plastiski 4,6	smilš. putekļ. 24+61+15	peleki, dzeltēni	1180	ļoti īss 20	1220	Kvarcs, vizlasveid. mālu minerali, karbonāti.	Ķieģeļiem.
17.	Gleiņa māli	zaļgana	plāni slāņi, organisku vielu ieslēgumi	teic. plastiski 10,9	ļoti smalki 82+12+6	gaiši brūna	1100	īss 30	1230	Vizlasveid. mālu minerali, kvarcs.	Techniski nenozīmīgi.

FeO	—	0—1,30%
TiO ₂	—	0,3—3,52,,
MnO	—	0—0,06,,
CaO	—	0,15—17,37,,
MgO	—	0,12—11,93,,
K ₂ O+Na ₂ O	—	0,48—6,5,,
SO ₃	—	0—1,,

Visvairāk Al₂O₃ ir Cēsu Glūdas māliem (līdz 25%), tiem seko daži juras māli (Al₂O₃ līdz 22,36%), lielākais SiO₂ saturs mazāk plastiskos devona (līdz 79,9%) un juras (79,5%) mālos, bet vismazākais — augšdevona merģeli (28,9%). Visvairāk Fe₂O₃ ir vidusdevona (līdz 13,37%), bet TiO₂ juras mālos (3,52%), kur vismazāk Fe₂O₃ (0,69—3,58%).

Vidusdevona un Gaujas svītas (D_{2a3}) augšdevona mālos, tāpat kā juras mālos, mālu smalkajā daļā parasti nav karbonātu. Šād tad konstatēts, ka karbonāti tur ir konkrēciju vai citu sekundāru veidojumu piemaisījumu rezultāts (25). Visvairāk karbonātu uzrāda augšdevona merģeli (CO₂ 25%), tiem seko smilšaini puteklainie Kalnciema rajona māli (CO₂ līdz 13,5%) un daži slokšņu māli (CO₂ līdz 14,8%).

Atzīmējams, ka bezkarbonātu vidusdevona mālos ir diezgan prāvs MgO saturs (0,82—2,98%), kas norāda uz Mg saturētāju minerālu (event. glaukonīta, biotīta, amfibolu, piroksena, chlorīta, montmorilonīta, turmalīna) klātbūtni.

Visvairāk K₂O+Na₂O ir devona mālos, turklāt lielākais saturs konstatēts augšdevona mālos (līdz 6,5%). Parasti Na₂O vairums reti kad pārsniedz 1%, Alkalijas saistītas galvenokārt vizlās.

Sulfātu saturs mālos niecīgs (dažas desmitdaļas procenti), tikai dažos audšdevona mālos tas pārsniedz 1%. Juras māli uzrāda piritus (S'' līdz 2,07%).

Visvairāk kušņu atrodas dažos augšdevona mālos (līdz 27,4%), tiem seko slokšņu māli (līdz 25,75%), tad smilšaini puteklainie māli (18,32—21,36%), segmāli (12,79—23,1%), vidusdevona māli (6,69—21,78%) un beidzot juras māli (1,98—5,39%). Kušņu skaitā bez parastiem kušņiem ietilpināts arī TiO₂, kas pēc M. A. Bezborodova (33) pētījumiem noteikti darbojas kā kusnis.

Lai mūsu mālus saturošos iežus pareizi apzīmētu, katrā ziņā ir jāievēro arī to karbonātu saturs. Tā parasti lieto šādus apzīmējumus (34):

merģelis	—	40—75%	Ca/MgCO ₃
mālu merģelis	—	10—40	— „ —
merģelīnītie māli	—	2—10	— „ —
māli	—	0—2	— „ —

Nemot visu norādīto vērā, pilns nosaukums kādam raksturīgam Kalnciema mālam Vc — smags smilšaini puteklains mālu mēģelis.

Izpētītos Latvijas PSR mālus pēc ģeoloģiskās izcelšanās, izpētītā satāva un īpašībām var iedalīt 17 tipos. Atsevišķu tipu galvenās iezīmes parādītas 7. tabulā. Šinī tabulā norādīti attiecīgo tipu raksturotāji vidējie skaitļi un arī norādītas izlietošanas iespējas

SECINĀJUMI

1. Latvijas PSR sastopami dažāda smalkuma un dažādas plasticitātes bezkarbonātu un karbonātus saturētāji māli. Tos pēc izcelšanās, sastāva un īpašībām var iedalīt 17 tipos.

Dažādu atradņu viena tipa mālu vidējo paraugu īpašības ir diezgam līdzīgas.

2. Humusvielu bagātiem māliem FeO vairuma precizai noteikšanai nevar lietot klasisko Prata un Hilebranda metodi, bet noteikšana jāizdara pēc Solovjovas metodes.

3. Mālu keramisko īpašību noteikšanu ātri un ar maz vielas var izdarīt lietojot $1 \times 1 \times 3$ cm lielas prizmiņas. Iegūtie rezultāti labi salīdzināmi ar normalās pārbaudēs iegūtajiem rezultātiem.

4. Izpētīto mālu lielākai daļai galvenā sastāvdaļa ir neplastiskas vielas — dažādu iežu mechaniskās sairšanas un saberšanas produkti. No īstiem mālu mineraliem galvenā nozīme ir vizlas veidīgajiem mālu mineraliem.

5. Mālu noderības novērtēšanā klinkeru izstrādājumiem vislielākā vēriba pievēršama nevis klinkerēšanās, bet gan saķepšanas intervālam.

Labu klinkeru mālu iezīmes būtu šādas: vienmērīga tekstūra, smalkums, nemaz vai mazs karbonātu saturs, kušņu 12—18%, klinkerēšanās intervāls $\geq 100^\circ\text{C}$, saķepšanas intervāls $\geq 50^\circ\text{C}$.

6. Īss saķepšanas intervāls ($0\text{—}20^\circ\text{C}$) ir dažiem augšdevona (4. tips), triasa (10., 11. tips) un karbonātu bagātiem māliem — slokšņu un Kalnciema smilšaini puteklainiem (13. un 16. tips). Garš saķepšanas intervāls (līdz 90°C) ir dažiem plastiskiem devona formācijas māliem ar mērenu kušņu un Fe_2O_3 saturu (2. tips), bet visgarākais (līdz 120°C) — dažiem Cēsu Glūdas mālu paraugiem (1. tips).

7. Daži plastiskie devona māli piemēroti klinkeru izstrādājumu un kanalizācijas cauruļu ražošanai.

No klinkerēšanas un saķepšanas intervāla, kā arī krājumu vielokļa, par derīgākiem māliem blīvu izstrādājumu ražošanai jāuzlūko vidusdevona Tūjas un Cēsu mālu atradņu plastiskākie

māli. No tiem piemērotos rūpniecības apstākļos var iegūt augstvērtīgus bruģa un skābju izturīgus izstrādājumus un grīdas plāksnītes (9).

8. Māli ar īsāku klinkerēšanās intervalu (50—70°C) noderīgi kārnīņu un apdares materialu ražošanai.

9. Dažādu krāsu ķieģeļu iegūšanai dažādu mālu jēlķieģeļi jāapdedzina 800—1300°C temperatūrā. Sarkanākos ķieģeļus iegūst no Fe_2O_3 un SiO_2 bagātajiem māliem.

10. Drenu cauruļu un keramzita ražošanai noderīgi māli ar mazu karbonātu saturu.

11. Triasa māli ar lielu karbonātu saturu un slokšņu māli noderīgi jēlglazurām kanalizācijas caurulēm. Ap 1200°C tie dod pilnīgi izkusūšu, spožu un vienmērīgu masu. Šos mālus var arī izmantot kā izejvielu, kopā ar dolomitu, kausētu izstrādājumu un stikla vates izgatavošanā.

СВОЙСТВА ТИПИЧНЫХ ГЛИН ЛАТВИЙСКОЙ ССР

Исследовалось около тысячи образцов разных глин Латвийской ССР, причем определены гранулометрический состав и керамические свойства, кроме того для наиболее типичных образцов определены химический и минералогический составы, а также физико-химические свойства и указана их пригодность для промышленности.

Выяснилось, что существует большое разнообразие глин, отличающихся как по гранулометрическому, так и по химическому составу, а также по керамическим свойствам.

По условиям образования, составу и свойствам местные глины можно объединить в 17 типов.

Наиболее тонкозернистыми являются некоторые девонские глины с размером частиц $< 0,005$ мм больше 90%.

Почти все глины содержат значительное количество щелочей и соединений железа; наименьшее содержание последних наблюдается у некоторых юрских глин.

Основная составная часть исследованных глин — непластичные продукты механического выветривания и измельчения разных горных пород. Из глинистых минералов главная роль принадлежит гидрослюдам.

Огнеупорность глин среднего девона — $1250 - 1410^\circ$, у юрских глин — до 1610° , а у четвертичных — $1130 - 1280^\circ\text{C}$.

В окислительной атмосфере различные глины имеют температуру спекания $940 - 1200^\circ\text{C}$. Интервал между температурами спекания и деформации или вспучивания у пластичных глин среднего девона самой большой — до 120°C .

Некоторые пластичные девонские глины пригодны для производства изделий со спекшимся черепком.

Для производства облицовочных материалов, черепицы, керамзита и керамических дренажных труб следует использовать глины бескарбонатные или глины с небольшим содержанием карбонатов.

Легкоплавкие глины со значительным содержанием карбонатов можно рекомендовать в качестве сырья, вместе с доломитом, для получения сырых глазурей и стекольной ваты.

L I T E R A T U R A

1. Z. Lancmanis un J. Eiduks, *Ekonomists*, 1933, 480—483, 748—753.
2. J. Eiduks, *Technika un celtniecība*, 1940, 150—153, 181—186.
3. J. Eiduks un H. Matisons, *Latv. PSR ZA Vēstis*, 1954. Nr. 4. (81), 101.
4. J. Eiduks un H. Matisons, *Latv. PSR ZA Vēstis*, 1954, Nr. 6 (83), 119.
5. J. Каперājs, *Ekonomists*, 1936, 230—232.
6. H. Matisons, *Latv. PSR ZA Vēstis*, 1949, Nr. 9 (26), 81.
7. Н. А. Ансберг, Э. Б. Ринкс, Э. Я. Селицкая. Важнейшие четвертичные глыны Латвийской ССР, изд. АН Латв. ССР, Рига, 1955.
8. E. Rinks, *Latv. PSR ZA Vēstis*, 1954, Nr. 1 (78), 79.
9. J. Eiduks, *Latv. PSR ZA Geol. u. ģeogr. inst. raksti I*, (1947).
10. P. Liepiņš, *Latv. PSR ZA Vēstis*, 1951, Nr. 6 (47), 933.
11. P. Liepiņš, *Latv. PSR ZA Vēstis*, 1948. Nr. 2 (7), 103.
12. W. Hillebrand and G. F. Lundell, *Applied Inorganic Analysis*, New York, 1953.
13. Б. Г. Карпов, Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевский. Анализ минерального сырья, ОНТИ, Л., 1936.
14. P. Kulitans, K. Krūmiņš un K. Bambergs, *Lauksaimniecības analīze, Rīgā*, 1930, 221.
15. J. Eiduks, *Kandidata disertācija*, 1948.
16. Н. Ф. Соловьева. Физико-химическое исследование почв, 1935.
17. A. Casagrande, *Die Aräometer-Methode zur Bestimmung der Kornverteilung von Böden und anderen Materialien*, 1934.
18. Ф. В. Котлов, *Вопросы теоретической и прикладной геологии*, сб. 1. 1947.
19. J. Eiduks un A. Vaiivads, *Latv. PSR ZA Vēstis*, 1953, Nr. 9 (74), 103.
20. J. Eiduks un A. Vaiivads, *Latv. PSR ZA Vēstis*, 1943, Nr. 10 (75).
21. J. Eiduks, A. Vaiivads un A. Pilskalne, *Latv. PSR ZA Vēstis*, 1951, Nr. 2 (43), 293.
22. К. К. Гедройц, *Химический анализ почв*, М.-Л., 1935.
23. J. Kurcis, *Ekonomists*, 1929, 622—624.
24. J. Kurcis, *Latv. ārstn. žurn.*, 1929, 20—29.
25. O. Kallauner, *Ber. d. Deutsch. Ker. Ges.*, 21, 315 (1940).
26. А. В. Ярошевский. Местные строит. матер., вып. II, 1947.
27. А. В. Ярошевский, *Рационализация технологии производства глиняного кирпича*, М., 1946.
28. Р. Певзнер. Заводская лаборатория, 11, 1121 (1945).
29. П. С. Философов. Строительные материалы, 1946.
30. А. В. Ярошевский, *Производство глиняного кирпича способом сухого прессования*, М., 1941.
31. В. А. Яблонский, *Технический контроль производства кирпича и черепицы*, Киев, 1937.
32. J. Eiduks, V. Dikmane un K. Karlsons, *Latv. PSR ZA Vēstis*, 1953, Nr. 2 (67), 91.
33. М. А. Безбородов, *Стекольная и керамическая промышленность*, 1945, № 6, 13.
34. *Справочник керамика*, Гизместпром, М.-Л., 1940.

Ю. Я. Эйдук

СВОЙСТВА НИЗКООБЖИГОВЫХ ГИПСОВ

1. ВВЕДЕНИЕ

В грандиозном строительстве нашей эпохи все шире и шире должны использоваться гипсовые вяжущие вещества (1). Из них вяжущие, полученные при низких температурах занимают ведущее положение. В состав этих вяжущих веществ, в зависимости от вида обезвоживания, входят различные продукты дегидратации гипса, а также некоторое количество примесей — глины, песка, доломита, органических веществ и др.

По исследованию обезвоживания гипса проведено много работ и имеется многочисленная литература. Здесь надо отметить работы П. П. Будникова (2, 3), Д. С. Белянкина, Л. Г. Берга (4, 5) — с хорошим литературным указателем, Г. Д. Копелянского (6) и др.

Г. Д. Копелянский исследовал свойства гипса, полученного в варочных котлах. Он правильно отмечает, что прочность строительного гипса зависит от ряда производственных факторов: тонкости помола, температуры и условий обжига, наличия горячего магазинирования, длительности и условий хранения. Перечисленные факторы влияют на величину нормальной плотности и на прочность. Упомянутый автор рекомендует при изготовлении штукатурного гипса доводить гипс до первого кипения (до 150—160°), а для гипсовых деталей до более высокой температуры (190°). Далее он отмечает, что в производственных условиях всегда следует также учитывать толщину обжигаемого гипсового слоя, размер и конструкцию обжигательного агрегата, наличие тока воздуха и различную скорость нагрева.

Однако, несмотря на значительное число работ, нельзя сказать, что нет необходимости в дальнейших исследованиях. Так вопрос о числе модификаций CaSO_4 и их свойствах полностью еще не разрешен.

Известно, что степень дегидратации двуводного гипса зависит от температуры и длительности нагревания, а также от давления водяных паров. Ряд исследователей (4,5) считают

установленными следующие сульфаты кальция: 1) гипс, 2) α -полугидрат, 3) β -полугидрат, 4) α -обезвоженный полугидрат, 5) β -обезвоженный полугидрат, 6) растворимый ангидрит (вопрос о наличии двух его модификаций — α и β — требует дальнейших исследований), 7) нерастворимый ангидрит (γ -ангидрит). Имеются данные о некоторых физико-химических и механических свойствах этих модификаций, но этих данных недостаточно для полной их характеристики. Недостаточно также данных о модификационном (рациональном) составе и свойствах продуктов, полученных при обезвоживании гипса в различных условиях.

Д. С. Белянкин и Л. Г. Берг (4, 5) дают сводку определения оптических свойств и основных условий образования всех этих видов сульфата кальция. Следует отметить, что по К. Келли, Д. Суттарду и К. Андерсону (7) существуют две модификации полуводного гипса — α и β , две растворимого ангидрита — α и β и нерастворимый ангидрит. В продуктах разлсжения гипса, по мнению вышеуказанных авторов имеются твердые растворы. Берг (5) указывает, что эта работа не лишена серьезных ошибок.

По данным литературы α -полугидрат может быть получен из двухводного гипса в присутствии воды при температуре выше 97°C или в атмосфере насыщенного пара. β -полугидрат в чистом виде может быть получен при дегидратации гипса в вакууме или в сухой атмосфере при температуре около 100° .

Содержание α и β полугидрата и их продуктов обезвоживания в разных технических гипсах меняется. Свойства этих гипсов в значительной мере зависят от количественного соотношения продуктов. Однако Г. Шпет (8) отмечает, что пока еще вопрос неясен в том, являются ли α и β полугидраты отдельными фазами или только формами. По его мнению α -полугидрат является лучшим материалом для керамических форм. Далее автор указывает, что для улучшения качества гипсов варочных котлов следует применять способ аридизации.

Некоторые исследователи (9) в последнее время исключают возможность существования α и β -модификаций. Различия в их свойствах они объясняют не разной формой кристаллов, а различной плотностью упаковки зерен при одинаковой кристаллической решетке обоих модификаций. По этому дискуссионному вопросу у автора настоящей статьи накопилось довольно много экспериментального материала, который будет обсуждаться в специальной статье.

Обычный штукатурный гипс, судя по теплоте растворения и растворимости, всегда содержит обе модификации полугидрата (7.) Больше количество α -полугидрата содержит так называе-

мый высокопрочный гипс. Одним из лучших вариантов его получения является метод самозапаривания, предложенный канд. техн. наук Г. Г. Булычевым и Б. Г. Скрамтаевым (10). Особенностью этого продукта является то, что гипс обладает литейными свойствами при 35—40% воды затворения вместо обычных 55—70%.

Несмотря на ряд проведенных исследований тельских работ все еще остаются в силе слова А. В. Волюженского (11) — „к сожалению, точный учет влияния различных модификаций ульфата с кальция на технические свойства заводских продуктов пока не осуществлен из-за отсутствия детальных исследований вяжущих и иных свойств этих модификаций. Предстоит в данном направлении еще большая работа...“

2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Данная экспериментальная работа*) проведена нами для выяснения ряда вопросов, касающихся оптимальных условий получения гипсов с ранее заданными свойствами, именно:

- а) с длинными сроками схватывания,
- б) с большой текучестью,
- в) с большой прочностью и т. д.

В тех случаях, когда вещества было недостаточно для испытаний по ГОСТ'ам были применены микрометоды (требующие для проведения всех определений 175—200 г вещества), разработанные лабораторией силикатов ЛГУ и АН Латвийской ССР (11). Кроме того, многие методы пришлось уточнить, например модификационный анализ, определение текучести, сроков схватывания (12).

Следует отметить, что ГОСТ 125—41 на гипс строительный устарел как по техническим условиям, так и по методам испытания. Так, например, определение нормальной густоты для быстро схватывающегося гипса не может быть проведено по этому ГОСТ'у. Определение временного сопротивления растяжению через 1 день ничем не обосновано. Лучше сравнимые результаты по нашим данным получаются через 1 час. Такой срок указан и в швейцарских нормах на гипс, и в наших исследованиях механическая прочность также определялась не через 1 день, а спустя 1 час.

Текучесть характеризуется способностью растекания раствора вяжущего из цилиндра или конуса определенных размеров при постоянном соотношении вяжущего вещества и воды (12/

* В работе принимали участие Я. Витолс, А. Вискна, А. Вайваде, Э. Бирзнице, О. Матисонс, Л. Осипов, В. Витолс, А. Рейзнице, А. Иссалнице и др.

100). На пропорциональности текучести и величины V/g до предела текучести основан метод определения нормальной густоты. При употреблении усеченного конуса с верхним \varnothing 25 мм, нижним — 30 мм и высотой 25 мм нормальная густота соответствует диаметру расплывания лепешки \varnothing 34 мм (табл. 1—3, 6—3), а при использовании цилиндра \varnothing 22 мм и высотой 40 мм диаметр расплывания — 37 мм (табл. 4, 5). Нами определялись следующие этапы схватывания гипсового раствора: 1) время литья (I); 2) начало схватывания (II); 3) время выравнивания (III); 4) начало конца схватывания (IV) и 5) конец схватывания (V).

В основном у всех образцов сроки схватывания были определены при v/g 0,8. Для пересчета наших данных (II, IV) на ГОСТ 125-41 можно пользоваться следующими приближенными коэффициентами:

начало схватывания по ГОСТ 125-41 = II \times 0,5

конец схватывания по ГОСТ 125-41 = IV \times 0,7.

Сопротивление изгибу определялось на призмах $1 \times 1 \times 3$ см, которые изготовлялись из раствора, главным образом, с $\frac{V}{g}$ отношением 0,8. Сопротивление растяжению получается умножением сопротивления на изгиб на коэффициент 0,35.

Сопротивление сжатию равно удвоенному сопротивлению изгибу.

Г. Г. Бульчев (10) и Г. Д. Копелянский (6) указывают, что между прочностью образца и соответствующим ему v/g отношением существует линейная зависимость. Эта зависимость констатирована и нами для большинства гипсов. Она выражается следующим уравнением:

$$R = \left[\frac{113}{3} \cdot X - 6 \right] \text{ кг/см}^2$$

где:

R — сопротивление растяжению в 7 дн. возрасте, а

X — v/g отношение.

Сопротивление растяжению в 7 дн. возрасте равно сопротивлению растяжению в часовом возрасте $\times 1,6 + 2$.

Шпет (8) указывает, что при наличии 1% влажности в образцах прочность их снижается примерно на $1/2$ по сравнению с воздушно сухим состоянием.

Проведенными до сих пор работами в значительной мере уточнена методика определения состава гипсовых вяжущих, но еще в недостаточной мере. Так, например, в руководящих указаниях (13), разработанных институтом ВНИИГИПС неточно

описано определение содержания растворимого ангидрита. Температура для удаления гигроскопической влаги — 50—60° С завышена (желательно не больше 45°). Песка не разработан способ отдельного определения растворимого ангидрита и обезвоженного полугидрата, что весьма желательно было бы иметь.

3. МЕТОДЫ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ГИПСА, РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

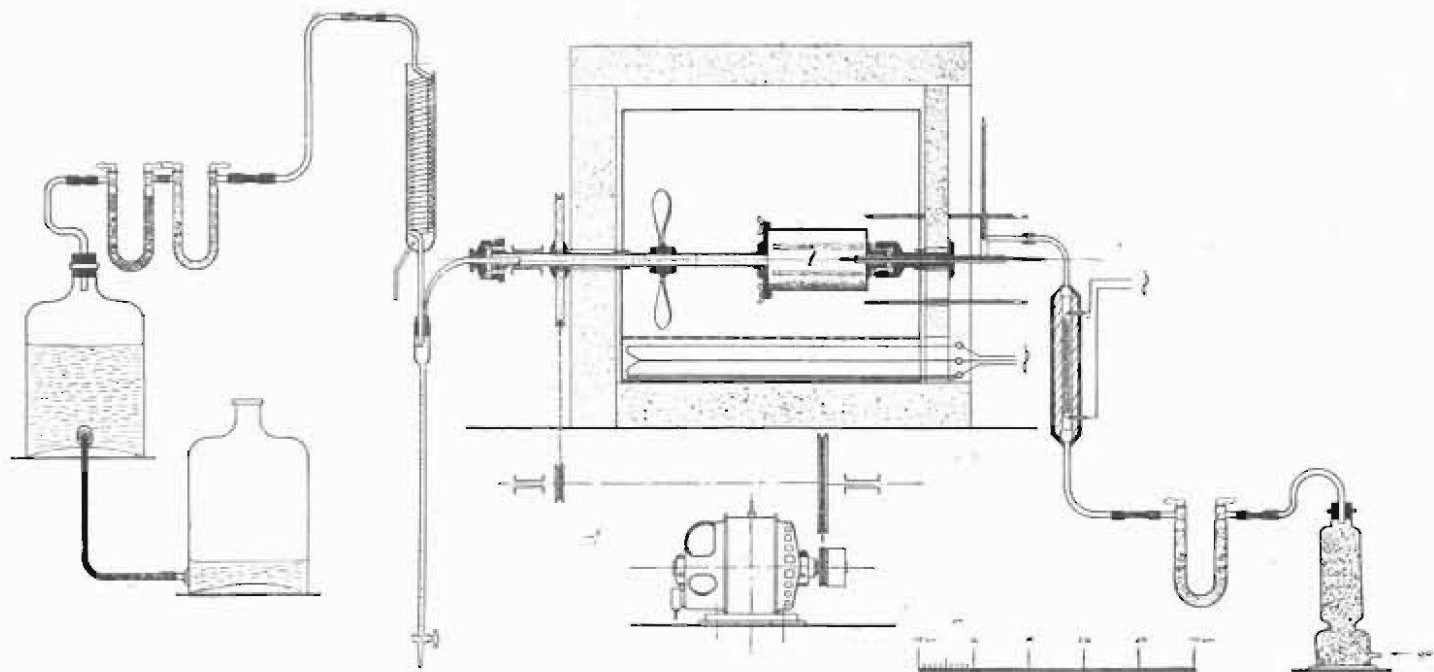
Для лабораторных исследований разные виды гипсов (слоистый, волокнистый, синтетический) измельчались до определенного гранулометрического состава и обезвоживались в температурном пределе 100—400° с интервалом через 10—25° и в следующих условиях: 1) во вращающейся печи с отсосом и без отсоса водяных паров (рис. 1—3); 2) в вертикальной электрической печи на металлических пластинках в тонком слое (1 мм) с быстрым нагревом; 3) в вакууме; 4) в автоклаве от 2 до 20 атм.; 5) в растворах солей и кислот.

У полученных образцов определялся минералогический состав а также физико-химические и механические свойства. Важнейшие результаты исследований приведены на таблицах 1—6.

Для уточнения условий обжига гипса без отсоса водяных паров образцы чистого размоленного друзового (Д) и волокнистого (В) гипсов Сауриешского месторождения (с остатком на сите с сеткой № 021—2%, а на сите с сеткой № 0063 — 50%) обжигались в цилиндрической электрической вращающейся печи (рис. 3). Используемая электрическая печь совершала 40 оборотов в минуту. Питание током происходило через медные-коллекторные кольца и щетки. Гипс (200—250 г) загружался в керамическом цилиндре с \varnothing 80 мм, длиной 300 мм (объем 1,5 литра), 200—250 г. Температурные колебания не превышали 1—3°. Полученные результаты указаны в таблице 1.

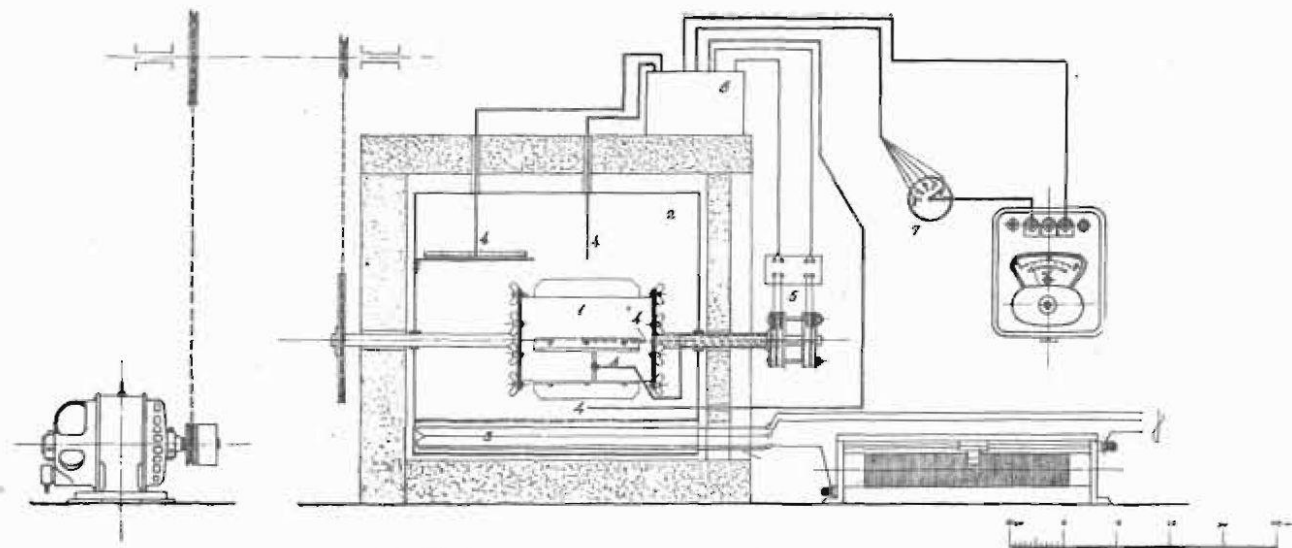
Из таблицы видно, что с повышением количества полугидрата при нагревании гипса при 75° в течение от 1 до 40 часов, уменьшается текучесть. Наиболее чистый полугидрат получен при нагревании гипса при 100° С в течение 170 часов. Этот продукт все же содержит еще около 1% обезвоженного полугидрата. Начало схватывания 31 минута соответствует данным указанным Шассеваном (13).

При нагревании гипса при 125° в течение 170 часов образуется почти полностью обезвоженный продукт — ангидрит. Этот «растворимый ангидрит» обладает более длинными сроками схватывания (начало схватывания 18 минут и небольшой текучестью (п. г. —0,8) по сравнению с ангидритами, полученными



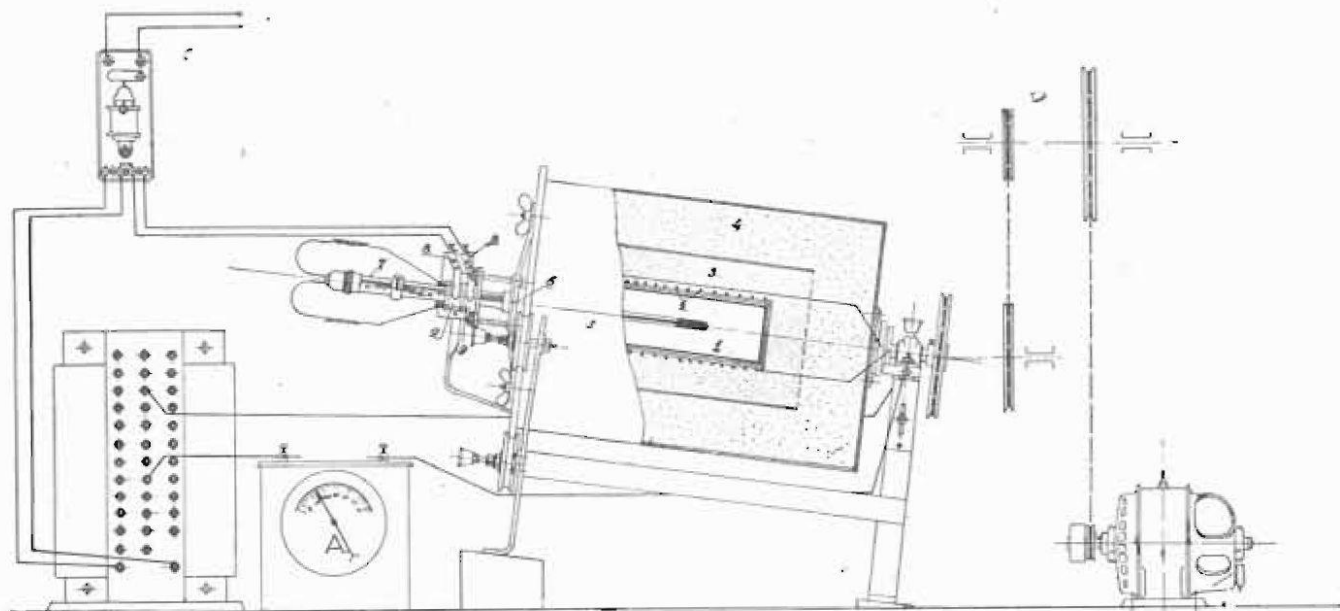
1. рис. Лабораторная вращающаяся печь с отсосом водяных паров.

Обозначения: 1 — вращающийся цилиндр,
2 — сушильный шнаф.



2. р.и.с. Лабораторная вращающаяся печь без отсоса водяных паров

- | | | |
|--------------|--------------------------|--|
| Обозначения: | 1 — вращающийся цилиндр, | 5 — скользящие контакты, |
| | 2 — сушильный шкаф | 6 — сосуд с постоянной температурой (20°), |
| | 3 — обогреватель, | 7 — переключатель. |
| | 4 — термоэлементы, | |



3. р и с. Цилиндрическая электрическая вращающаяся печь.

- Обозначения: 1 — металлический цилиндр для нагревания гипса,
 2 — нагреваемый шамотовый цилиндр,
 3 — изоляционный материал,
 4 — вращающийся металлический цилиндр,
 5 — затвор,
 6 — температур. регулирующий термометр,
 7 — скользкие контакты,
 8 — медные коллекторные кольца.



при более высоких температурах, продукту присущи свойства полугидрата и он имеет кристаллическую решетку полугидрата.

Минералогический анализ показывает (см. в таблицах содержание „растворимого ангидрита“), что полученный продукт не является чистым обезвоженным полугидратом, а смесью обезвоженного полугидрата с растворимым ангидритом. Такой вывод вытекает из того, что полученный безводный продукт не гидратируется на воздухе полностью до полугидрата. По Бергу (5) растворимые ангидриты при стоянии на воздухе гидратируются довольно быстро до 3—4%, а при замешивании с водой они присоединяют только 14—15% воды и лишь при хранении в воде изделия дополнительно гидратируются.

После 40 часового нагревания при 150° кроме обезвоженного полугидрата образуется большое количество растворимого ангидрита, не поглощающего в течение 12 часов при определении рационального состава влагу.

Сравнительно длинные сроки схватывания имеют продукты, содержащие до 50% „растворимого ангидрита“. При наличии более 50% ангидрита сроки схватывания сокращаются. То же самое наблюдается у продуктов, полученных при 175°.

При температурах 200—325° получены ангидриты с короткими сроками схватывания и с большей текучестью ($v/g < 0,8$). Снижение вяжущих свойств указывает на то, что наряду с растворимым ангидритом при температурах 225—250° присутствует и нерастворимый ангидрит.

Тоже самое можно сказать и о продукте, полученном при нагревании до 200° в течение 40 часов. На рентгенограммах этого продукта имеются лишь нерастворимого ангидрита.

Текучесть после хранения в влажном помещении увеличивается вследствие гидратации обезвоженного продукта и образования адсорбционного слоя молекул воды на поверхности частиц продукта.

Что касается прочности, то видно, что наибольшая прочность наблюдается у „растворимого ангидрита“ — 20—22 кг/см² (температура получения его 205—250° в течение короткого времени), затем у полугидрата — 18—20 кг/см². Если прочность „растворимого ангидрита“ пересчитать на продукт с кристаллической водой аналогичной полугидрату, то разница выравнивается. Присутствие нерастворимого ангидрита соответственно снижает прочность при 7 дн. хранения на воздухе. Следует отметить, что при 28 дн. хранения во влажном помещении прочность у всех продуктов, обожженных до 400° С достигает одинаковой величины (около 20 кг/см²). Наименьший удельный вес (2,43 г/см³) имеет продукт, обезвоженный при 200°, который содержит только активные формы CaSO₄, количество вяжущих

Разновидность гипса	Условия обжига		Гидратная вода %	Рациональный анализ				Удельный вес г/см ³	Текучесть теста 125/100 после 1 м. в см.	Сопротивлен. растяжению теста 125/100 после 7 дн. кг/см ²
	температура °С	времи час.		гидратная вода %	растворимый ангидрит %	гидратная вода после увлаж- нения %	количество выжущих веществ %			
В	275	40	0	2,78	42,0	12,25	58,4	2,63	3,3	15,1
В	300	1	0	3,74	56,5	15,85	78,2	2,51	4,2	17,7
В	300	5	0	2,51	36,2	13,6	63,1	2,56	3,5	12,3
В	300	40	0	1,93	29,2	10,2	49,8	2,65	3,5	10,5
В	325	1	0	3,11	47,1	14,5	72,0	2,55	3,85	16,1
Д	325	5	0	2,1	31,7	9,4	43,3	2,64	3,6	10,4
Д	325	40	0	1,83	27,7	6,65	26,1	2,71	3,9	6,9

веществ 100%. С увеличением удельного веса активность продукта снижается.

Разница между образцами, полученными из волокнистого и друзового гипса небольшая, последний имеет лучшую текучесть (особенность текстуры). После хранения на воздухе сроки схватывания полуангидратов часто укорачиваются (возможно за счет образования зародышей дигидрата при конденсации влаги), а у ангидритов всегда удлиняются.

На основе полученных результатов, можно заключить, что для получения прочного гипса с длительными сроками схватывания следует его обжигать при температурах $> 175^\circ$ и $< 200^\circ$ в зависимости от времени и вида обжига.

Для выяснения свойств полуангидрата и его продуктов обезвоживания были сделаны попытки получения этих продуктов в различных условиях.

По данным Л. Г. Берга (5) упругость диссоциации достигает атмосферного давления для α -полуангидрата при $195\text{--}210^\circ$, а для β полуангидрата при $170\text{--}190^\circ$. При более низких температурах ($50\text{--}60^\circ$) полуангидраты тоже могут обезвоживаться, но значительно медленнее. Выше 220° обезвоженный полуангидрат быстро превращается в α -растворимый ангидрит. Это превращение начинается уже с 160° , следовательно для обезвоженного полуангидрата имеются узкие температурные границы его образования и существования. Лучше всего получать обезвоженный полуангидрат в вакууме.

Температура дегидратации для β полуангидрата несколько ниже, чем для α -полуангидрата, а превращение обезвоженного полуангидрата в β растворимый ангидрит совершается при более

Таблица 1 (продолжение)

Сроки схватывания в минутах					После 3-дневного хранения в атмосфере 78% относительной влажности					Затвердевший гипс				
										объемный вес теста 125/100 г/см ³	пористость теста 125/100 об. %	удельный вес г/см ³	гидратная вода %	
I	II	III	IV	V	Сроки схватыв. в мин.									
					текучесть теста 125/100 в см	I	II	III	IV	V				
2	3	3,5	5	—	6,6	2,5	4	5	6,5	—	1,06	54,2		
2	3,5	4	5	—	6,8	2,5	4	5,5	6,5	—	1,11	53,0		
2	4	4,5	5	—	6,3	2,5	4	5	8	—	1,09	58,5		
1,5	3,5	4,5	7,5	—	6,2	2,5	4	7	2	—	1,05	57,5	2,33	15,6
1,5	3	3,5	5	—	6,8	2,5	4	5	8	—	—	—	2,30	17,5
1,5	3	4	15	—	7,1	2,5	4,5	6	16	—	1,02	58,0		
2	3,5	6	60	—	7,5	2,5	6	48	6	—	1,02	60,8		

высокой температуре — 340—380° (на термограммах β полугидрата это превращение ясно выражено в виде экзотермического эффекта). β-обезвоженный полугидрат всегда содержит не менее 0,2% воды.

Переход растворимого ангидрита в нерастворимый происходит в широком интервале температур.

Известно, что процессы обезвоживания гипса в стадиях образования полугидрата и ангидрита перекрывают друг друга даже при точной работе с небольшими навесками в лабораторных условиях. До полного обезвоживания уже образовалась нерастворимая модификация в зависимости от тонкого помола продукта и продолжительности нагрева. Поэтому на практике не наблюдается определенных точек перехода.

Прежде всего производился обжиг размолотого волокнистого гипса (см. стр. 129) во вращающемся цилиндре с наружным обогревом (рис. 2). Медный вращающийся цилиндр с \varnothing 150 мм, длиной 250 мм находился в лабораторном сушильном шкафу 60 × 45 × 35 см, имевшем хорошую изоляцию. Водяные пары свободно удалялись через полую ось цилиндра. Число оборотов составляло 52 об./мин., загрузка 400—500 г гипса. Температура измерялась в слое гипса термомпарами с точностью +1°.

Кроме того обезвоживание производилось по методу Вейзера и Миллигана (тонкий волокнистый гипс) нагреванием в 55—60% HNO₃ при 80—90° в течение 12—24 часов, а также в воде, в автоклаве (в виде порошка) с быстрым сбросом давления в конце пропарки и в вакууме. Характернейшие данные представлены в таблице 2.

Полученные результаты подтверждают приведенные в таблице

Свойства волокнистого гипса, обезвоженного при различных температурах

во вращающемся барабане, в автоклаве, в вакууме в растворе HNC₃

Температура нагрева °С	Продолжительность час.	Гидратная вода %	Радиоаналитический анализ						Текучесть теста 125/100, после 1 в см.		
			свежих продуктов (а)			через 3 дня (б)					
			гидратная вода %	гигроскопическая влажность %	количество высушенных веществ %	растворимый ангидрид %	условный вес	гидратная вода %	гигроскопическая влажность %	а	б
Во вращающемся барабане											
115	24	6,06	6,15	1,54	99,85	3,29	2,61	—	—	3,7	—
115	48	5,60	6,15	1,56	100,50	10,84	2,60	—	—	4,0	—
125	24	5,21	5,75	1,60	99,55	10,11	2,58	—	—	3,3	—
125	48	3,29	5,75	1,59	99,45	40,90	2,58	—	—	3,2	—
145	24	2,56	4,76	1,39	99,20	36,15	2,50	—	—	6,2	—
145	48	0,48	4,29	1,57	97,35	61,37	2,49	—	—	6,5	—
150	7	5,11	5,54	1,60	99,40	8,34	2,51	5,84	0,85	3,2	3,7
150	4	5,56	6,14	2,26	99,60	11,54	2,54	—	—	3,1	—
155	7	5,16	6,16	1,56	100,00	17,58	2,54	—	—	3,2	—
160	2	4,98	5,84	1,60	99,10	17,87	2,55	—	—	3,2	—
160	3	4,91	5,53	1,52	100,50	11,11	2,56	—	—	3,2	—
195	—	0,34	5,42	1,42	99,10	82,50	—	—	—	3,3	—
200	4	0,41	4,00	1,60	91,45	57,45	2,49	4,06	0,61	5,6	7,9
200	6	0,07	4,21	2,01	96,30	62,20	2,49	3,97	0,59	6,3	9,3
202	4	0,29	4,58	1,30	94,90	68,30	2,49	—	—	4,8	—
205	1/2	0,39	5,42	1,53	99,20	81,90	—	—	—	3,4	—
210	2	0,02	4,75	1,26	98,00	76,60	2,47	5,02	0,48	4,9	7,6
220	3	0,35	4,28	1,86	98,00	63,60	2,50	—	—	6,2	—
В автоклаве											
85	18	4,08	4,08	—	61,90	—	—	—	—	3,1	—
85	16	5,88	5,86	0,70	98,75	—	2,74	—	—	3,4	—
85	20	6,21	6,17	1,19	99,65	—	2,73	6,26	0,46	3,1	3,3
В вакууме (давл. 14,5 мм ртутного столба)											
100	5	0,33	5,75	1,78	100,00	86,75	2,52	—	—	3,3	—
100	5	0,77	5,95	2,38	99,40	88,10	2,52	—	—	3,5	—
200	20	0,12	2,65	1,49	60,10	39,75	2,72	2,15	0,70	4,2	6,7
85	41	0,77	6,32	2,06	98,85	92,25	2,49	—	—	3,8	—
В вакууме обезвож											
100	1	1,56	5,33	1,69	100,40	61,90	—	—	—	3,1	—
200	1	0,19	5,01	1,52	100,80	77,80	—	—	—	3,2	—
В автоклаве											
3 атм.	1	5,63	5,63	0,86	99,45	—	2,66	—	—	4,0	—
5 атм.	1	5,18	5,21	0,85	91,48	1,16	2,65	—	—	3,8	—
10 атм.	1	2,05	3,42	0,77	60,72	21,90	2,65	—	—	4,7	—
20 атм.	1	0,44	1,39	0,54	29,20	14,68	2,80	—	—	4,1	—

Сроки схватывания в минутах								Затвердевший гипс после 7 дней				
I		II		III		IV		сопротивление растяжению кг/см ²	твёрдость по Бринеллю кг/см ²	объёмный вес г/см ³	пористость об. %	гидратная вода %
а	б	а	б	а	б	а	б					
Во вращающемся барабане												
10,25	—	20	—	21,74	—	23,5	—	16,9	1,25	1,009	51,7	20,88
17,0	—	28,25	—	33,5	—	37,75	—	4,1	0,70	1,013	49,2	20,77
16,25	—	29,0	—	31,25	—	33,0	—	—	—	—	—	—
9,0	—	18,25	—	21,25	—	24,5	—	17,2	2,00	1,078	49,0	20,10
5,0	—	9,5	—	11,0	—	15,5	—	17,0	3,36	1,075	47,6	20,45
5,25	—	11,75	—	14,5	—	19,5	—	18,2	2,85	1,119	46,9	19,68
14,0	8,0	26,0	18,25	27,0	19,75	32,5	22,0	18,1	—	1,041	53,0	19,88
16,0	—	33,0	—	34,0	—	38,0	—	16,0	1,45	1,026	50,5	20,93
12,0	—	26,0	—	28,0	—	33,0	—	17,0	1,60	1,095	55,5	20,93
10,0	—	21,25	—	22,5	—	25,0	—	16,7	1,85	1,029	51,4	20,85
9,5	—	19,0	—	20,0	—	21,5	—	15,2	1,23	1,078	49,6	20,90
6,0	—	12,0	—	13,0	—	18,0	—	—	—	—	—	—
4,25	4,5	7,75	8,45	9,5	10,25	15,0	14,0	19,0	2,70	1,166	48,2	20,38
3,5	4,75	8,5	9,0	11,0	11,0	15,5	15,5	16,7	2,00	1,118	49,3	20,88
4,75	—	8,5	—	10,75	—	14,25	—	21,0	—	1,123	47,9	20,68
6,5	—	11,5	—	16,0	—	20,0	—	—	—	—	—	—
4,5	5,0	8,5	10,5	10,0	13,5	15,5	18,7	18,5	3,06	1,147	42,2	20,75
3,5	—	5,5	—	7,0	—	8,5	—	—	—	—	—	—
HNC₃												
15,5	—	29,0	—	33,0	—	39,0	—	11,3	0,71	1,027	54,2	20,45
13,0	—	27,5	—	28,5	—	33,25	—	14,8	1,03	1,033	54,6	20,93
14,5	11,0	33,0	25,5	37,5	27,0	41,75	31,0	19,1	—	1,002	52,0	20,93
ртутного столба:												
3,5	—	6,25	—	7,0	—	8,5	—	19,0	2,38	1,126	49,6	20,93
3,5	—	7,0	—	8,0	—	9,25	—	—	—	—	—	—
2,5	3,5	4,25	7,75	7,5	13,5	14,0	—	12,0	—	1,109	55,1	20,58
4,25	—	8,0	—	10,5	—	14,25	—	—	—	—	—	—
енные полугидраты:												
10,25	—	21,75	—	23,0	—	27,0	—	—	—	—	—	—
4,0	—	7,5	—	8,75	—	10,0	—	—	—	—	—	—
клаве:												
5,75	—	12,0	—	14,5	—	19,5	—	18,6	3,23	1,022	50,2	20,78
10,5	—	21,75	—	28,75	—	40,0	—	13,6	2,17	0,982	50,8	19,40
9,0	—	18,5	—	22,25	—	35,5	—	9,0	0,54	1,034	53,2	14,77
3,75	—	10,0	—	15,0	—	—	—	4,8	0,43	0,914	58,9	7,84

1 данные, относительно быстрого схватывания гипса после обжига при 200° и выше.

При нагревании в азотной кислоте получается полугидрат с медленными сроками схватывания и с в/г отношением около 0,8.

Все продукты полученные из дигидрата в вакууме быстро схватываются. Какова причина этого явления?

Для получения ответа на этот вопрос был взят полугидрат полученный во вращающемся цилиндре с длинными сроками схватывания и обезвожен соответственно при 100° и 200° в течение 1 часа. Результат — продукт полученный при 100° медленно схватывается, содержание гидратной воды 0,56% а 200° — быстро схватывается. Следовательно в последнем случае образовался ангидрит, который быстро схватывается.

У продуктов, полученных в автоклаве, свойства сильно меняются с изменением режима. Продукты содержащие ангидрит получают начиная с давления в 5 атм.

Автоклавируемые образцы имеют еще центры дигидрата, вследствие чего они сравнительно быстро схватываются.

Полугидрат обладает длинными сроками схватывания — 25—30 мин.

Получить чистый β полугидрат нагреванием очень трудно — при нагревании до 115° в течение 24 часов образовалось уже около 4% ангидрита.

Для выяснения влияния быстрого нагрева до высоких температур на свойства гипса, гипс с определенным размером частиц обжигался в вертикальной цилиндрической печи на металлических пластинках, которые были скреплены общим стержнем, в слое толщиной 1 мм. После достижения определенной температуры в печь быстро вставлялся стержень с пластинками, и, после достижения в материале необходимой температуры, быстро вынимался. Обожженный продукт быстро охлаждался и подвергался испытанию.

Результаты испытаний приведены в таблице 3.

Видно, что все полученные продукты быстро схватываются, даже те, в которых отсутствует дигидрат. Отсюда вывод, что быстрое схватывание у гипсов, обожженных быстро при высоких температурах (на заводах во взвешенном состоянии) вызывается присутствием не только дигидрата, но и растворимого ангидрита.

Для сравнительного выяснения свойств полугидратов и продуктов их обезвоживания изготовлен ряд образцов:

- 1) В автоклаве при 2 и 4 атм. прогревалась щебенка волокнистого гипса \varnothing 1 см; быстрым сбросом пара и сушкой устранялась гидратация и дегидратация;
- 2) в 35% растворе $MgSO_4$ при 111° варился 16 часов гипс

Свойства образцов друзового гипса при кратковременном и быстром нагревании в вертикальной цилиндрической печи (с металлическими пластинками)

Ø частиц гипса в мм	Температура печи °С	Температура нагрева гипса °С	Продолжительность мин.	Сроки схватывания в мин.		Текущая масса 125/100 в мм	Гидратная вода %	„Растворимый ангидрит“	Общее количество вяжущих веществ в %	Гидрат %
				I	V					
0,2—0,088	300	150	5,7	4,0	27	34	4,90	29,5	91,3	5,1
0,2—0,088	300	175	—	3,0	19	35	0,68	94,5	94,8	3,2
0,2—0,088	500	135	1,35	3,0	—	35	12,69	4,2	49,8	45,3
0,2—0,088	500	150	1,5	3,0	18	35	5,97	37,8	83,7	15,0
0,2—0,088	500	150	1,42	3,5	21	33	8,14	18,0	76,2	21,7
0,2—0,088	500	175	2,15	3,0	15	34	—	93,1	93,7	—
0,2—0,088	700	150	0,62	3,0	20	34	9,27	22,7	67,1	31,2
0,2—0,088	700	175	0,97	3,5	22	35	3,10	91,1	91,0	—
0,2—0,088	900	150	0,42	3,5	26	34	7,25	26,9	78,7	19,3
0,2—0,088	900	175	0,7	3,5	19	35	0,87	97,7	96,3	—
<0,088	300	150	6,25	2,5	15	32	2,83	58,3	95,3	2,6
<0,088	300	200	6,75	3,5	15	33	0,25	95,0	94,6	—
<0,088	500	135	1,22	2,0	12	32	9,09	13,8	70,8	26,5
<0,088	500	150	2,0	2,0	15	32	2,44	67,9	93,7	5,8
<0,088	500	150	1,9	2,0	12	32	3,94	52,2	91,3	7,3
<0,088	500	200	2,0	2,5	16	33	1,25	81,8	93,6	2,5
<0,088	700	150	0,83	2,0	12	33	5,37	38,7	86,8	12,3
<0,088	700	200	1,08	2,5	13	33	4,51	44,2	89,4	8,2
<0,088	900	150	0,42	2,0	—	31	9,92	13,5	68,3	31,2
<0,088	900	200	0,62	2,5	15	34	2,15	62,8	85,5	3,5

совый порошок, прошедший через сито 114 отв./см², после чего следовала промывка горячей водой, абсолютным спиртом и сушка при 45°;

- 3) кипячением при 80—90° в 55% азотной кислоте в течение 7 часов и последующей обработкой;
- 4) варкой 5—15% суспензии волокнистого гипса в течение 24 часов в воде при 102° и последующей обработкой (фильтрация, промывка спиртом, сушка при 45°);
варкой 5—15% суспензии волокнистого гипса 24 часа — полугидрат I;
варкой 8% суспензии друзового гипса — 96 часов — полугидрат II;
- 5) варкой в 0,5% HCl 10% суспензии тонкого гипса (Ø < 0,008 мм) до образования полугидрата.

Результаты испытания этих образцов представлены в таблице 4 и 5. Из приведенных данных видно, что при пропаривании

дигидрата в автоклаве при более высоких температурах (4 атм.) образуются тонкие кристаллы α -полугидрата и вследствие этого снижается текучесть, нормальная густота и прочность. Чем кристаллы α -полугидрата больше, тем длиннее сроки схватывания, меньше нормальная густота и прочнее изделия. α -полугидраты, полученные различным образом обладают одинаковым удельным весом, коэффициентом светопреломления, но различной формой кристаллов и различным линейным расширением.

Таблица 4 показывает, что слоистый гипс обезвоживается в 4 раза труднее, чем волокнистый гипс.

Сроки схватывания у α и β полугидратов и продуктов их обезвоживания одинаковы.

Они сильно различаются от растворимых ангидритов, которые схватываются быстро.

Наибольшей величиной сопротивления растяжению обладает α полугидрат полученный в растворе $MgSO_4$. К нему близок по прочности β полугидрат и обезвоженный β полугидрат. Так у α -обезвоженного полугидрата сопротивление растяжению равняется 60 кг/см^2 при в/г 0,42. Если перечислить эту величину на сопротивление сжатию, то получится величина около 350 кг/см^2 .

Данные гидратации показывают, что α -полугидрат гидратируется медленнее чем β полугидрат.

Итак, данные приведенные в таблицах 4 и 5 показывают, что α и β полугидраты и продукты их обезвоживания по своим свойствам заметно отличаются.

Далее установлено, что обезвоженные продукты весьма гигроскопичны.

Наблюдается поглощение влаги даже при 80°C .

Гипс, нагретый на открытых металлических пластинах (толщина слоя 10 мм) обладает текучестью уже после нагревания при 140° , которая при дальнейшем нагревании гипса незначительно увеличивается.

Текучесть обожженного образца не превышает текучести необожженного образца.

Отметим далее еще некоторые свойства не указанные в таблицах.

Максимальная растворимость у обожженных продуктов — $8,94 \text{ г/л CaSO}_4$. достигается через 2—3 минуты. Быстро схватывающиеся продукты быстрее растворяются и гидратируются. Гидратация продуктов содержащих мало активных видов $CaSO_4$ в основном заканчивается в течение 20 мин. быстро схватывающиеся гипсы, 30—60 минут — медленно схватывающиеся гипсы, а с содержанием ангидрита — 3—4 часов и $>$.

Все образцы быстро гидратируются в течение 2—3 минут до полугидрата, затем гидратация образцов, обожженных ниже

Таблица 4 (продолжение)

Свойства	α -полу- гидрат I	α -полу- гидрат II	α -обезвожен- ный полу- гидрат (I при 110° 1 час в вакууме 4 мм Hg)	α -раство- римый ан- гидрат (при 110° 5 ч. в вакууме 4 мм Hg)	β -полу-гид- рат (при 130° 144 ч. в полуза- крытом сосуде)	β -обезво- женный полу-гидрат (полу-гидрат при 110° 16 ч. в вакууме)	β -раство- римый ан- гидрат (полу-гидрат при 160, 4 часа в вакууме 4 мм Hg)
Расширение теста 125/100							
30 мин. после конца схваты- вания %	0,32		0,21	0,16	0,29	0,25	0,21
3 дней после конца схватыва- ния %	0,36		0,53	0,22		0,22	0,40
7 дней после конца схватыва- ния %	—		0,50	0,22	0,27	0,22	—
Коэффициент светопреломле- ния	1,583— —1,559	1,580— —1,559	1,550—1,510	1,593—1,560	1,556—1,554	1,558—1,545	1,558—1,545
Кристаллическая решетка . .	II	II	II	II+III**)	II	II	II+III
Процесс гидратации-содержание воды через							
1 мин.			6,21	6,26		6,30	5,94
5 ..	6,28		6,51	7,12	6,35	6,44	6,40
20 ..	6,66		11,78	13,15	6,7	7,76	12,20
1/2 часа	6,60			20,20	8,6	16,75	17,6
1 час	—			20,47	20,3	—	
3 часа	19,4		19,8	20,40	20,70	20,70	20,40

**) II — полу-гидрат, III — ангидрит.

Таблица 5

Свойства α -полугидратов, полученных обезвоживанием в автоклаве, в $MgSO_4$ и в кислотах

Свойства	В автоклаве		В $MgSO_4$	В 55% HNO_3	В 0,5% HCl
	2 атм. 2 часа	4 атм. 2 часа	110° 16 час.	80—85, 7 час.	
Гидратная вода%	6,35	6,25	6,25	5,95	6,37
„Растворимый ангидрит“ %	—	2,2	—	—	—
Общие вяжущие вещества %	99,7	99,5	99,6	82	—
Содержание полугидрата %	20,0	1—3	—	—	—
Текучесть в см.	11	4,1	10,5	8	3,8
Нормальная густота %	44,0	72,6	50	50	79,5
Размеры кристаллов в μ : средн. макс.	138 × 23	138 × 23	460 × 46 760 × 42	138 × 18,4	100 × 2,3 500 × 4,3
Сроки схватывания теста 125 × 100:					
I мин.	8	13	25	9	10
II „	12	21	33	14	16
III „	15	25	42	17	17,5
IV „	18	29	48	19	22
V „	25	36	54	30	27
Коэффициент светопреломления			1,583— 1,559	1,583— 1,559	1,584— 1,559
Сопrotивление растяжению теста 125/100					
через 1 час $кг/см^2$	10,5	10,8			9,8
„ 7 „ „	20,0	21,2			23
Удельный вес $г/см^3$	2,73	2,72	2,73	2,72	2,77
Расширение 30 мин. после конца схватывания, %	0,14	0,22	0,21	0,19	0,15
3 дня „ „	0,15	0,23	0,44	0,17	0,17
7 дней „ „	0,15	0,23	0,45	0,45	0,17
Растворимость $г/л$ через:					
1 мин.	6,33	6,48	6,12	4,0	
5 „	8,1	7,95	7,93	7,9	
15 „	6,76	6,97	6,78	7,36	
30 „	3,23	2,20	3,42	6,42	
1 час	2,71	2,2	2,45	3,7	
3 „	2,2	2,2	2,23	2,74	
Гидратация — содержание воды в % через:					
1 мин.	6,92	6,55	6,82	6,74	6,13
5 „	7,83	8,25	7,91	7,25	6,30
10 „	15,24	10,18	8,23	8,44	6,53
20 „	17,52	15,44	10,52	10,84	8,10
30 „	19,0	19,84	14,20	14,51	9,66
1 час	20,15	20,90	20,01	18,23	19,7
3 „	20,9	20,92	20,9	19,9	21,02
Сопrotивление растяжению в $кг/см^2$ через:					
1 час	20	15	22	14,8	10,0
7 дн.	41,5	27	53	18	22,5

200°, на некоторое время приостанавливается, после чего она опять ускоряется, а затем снова замедляется. Точка перегиба достигается скорее при более низкой степени гидратации и медленнее для гипсов обожженных при более высокой температуре или при той же температуре, но с более длительной выдержкой. Это свойство убедительно показывает, что с увеличением температуры или удлинении времени термической обработки образуется такая разновидность CaSO_4 , которая медленно гидратируется.

Что касается примесей, то необходимо отметить, что доломит, доломитовый мергель и глина в количестве до 15—35% не снижают прочности гипса по ГОСТ'у, вследствие увеличения текучести, причем сроки схватывания удлиняются (12).

Для получения сравнительных данных о свойствах и составе типичных обожженных гипсов Латвийской ССР были проведены соответствующие исследования. Результаты приведены в таблице 6. Из этих данных видно, что большинство из этих гипсов быстро схватываются. Для выяснения причины быстрого схватывания образцы дополнительно обжигались во вращающемся цилиндре (см. опис. на стр. 127) при 125° в течение 20 часов. В таких условиях не образуются быстро схватывающиеся продукты обезвоживания гипса, а дигидрат должен разлагаться. Часть полученных данных приведены в таблице 7.

Оказалось, что количество кристаллической воды после обжига в течение 20 часов при 125° в среднем уменьшилось на 0,6% и больше всего для гипсов обожженных во взвешенном состоянии.

При нагревании до 120—125° образуется растворимый ангидрит в количестве 9,4% в тех образцах, в которых не было растворимого ангидрита и 19% в тех, в которых он уже был обнаружен ранее. Это показывает, что растворимый ангидрит быстрее образуется в тех случаях, где уже была „затравка“.

Общее количество вяжущих после обжига увеличилось:

- 1) в гипсах обожженных во взвешенном состоянии 3,6%;
- 2) в других 1%.

Эти данные показывают, что в гипсе обожженном во взвешенном состоянии в мельницах Леше больше дигидрата, чем в остальных образцах.

Сроки схватывания увеличиваются у тех гипсов, у которых ранее они были короткими.

Изменение сроков схватывания можно объяснить изменением рационального состава гипса.

Гипсам „Леше“ вследствие разложения дигидрата и образования обезвоженного полугидрата увеличиваются сроки схватывания. Там, где дигидрата мало (гипс вращающихся пе-

Таблица 6

Свойства наиболее характерных обожженных гипсов Латвийской ССР
(после хранения на воздухе)
Химический состав

Обозначение	Влажность %	Гидратная вода %	CO ₂ %	Нерастворимый остаток %	R ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	SO ₃ %	Всего %
Гипс мельниц Леше (Л) полученный нагреванием во взвешенном состоянии) после хранения.	0,58	6,02	4,22	2,62	0,18	36,2	1,91	47,78	99,5
Гипс обожженный во вращающихся печах (Р)	0,72	4,65	6,50	2,22	0,15	37,53	2,16	46,06	99,99
Гипс обожженный в варочных котлах (К)	0,71	5,67	6,42	2,75	0,22	36,60	2,30	45,3	99,97

Минералогический состав

Обозначение	Гидратная вода %	Растворимый ангидрит %	Полугидрат %	Нерастворимый ангидрит %	Доломит %	Дегидрат %	Нерастворимый остаток R ₂ O ₃ %
Гипс Леше (Л) свежий	3,07	36,9	39,2	6,00	8,80	6,30	2,80
Гипс варочных котлов (К) свежий	5,67	1,6	76,25	1,95	13,70	4,41	2,97
Гипс вращающихся печей (Р) свежий	4,65	14,3	66,94	13,63	13,94	2,39	2,37
Гипс «резолоторов» (Р) свежий	1,3	65,9	16,8	3,01	10,8	1,3	1,9

Технические свойства

Обозначение свойств	Л	Р	К
Остаток на ситах: № 11 %	0,1	3,35	12,85
№ 30 %	2,2	11,87	38,85
№ 70 %	75,40	84,64	81,05
Нормальная густота	0,645	0,44	0,55
Сроки схватывания в мин.:			
время текучести	1,12"	2,15"	6,30"
начало схватывания	5,25"	3,25"	9,22"
конец	5,25"	7,25"	18,40"

Таблица 6 (продолжение)

Обозначение свойств	Л	Р	К
Сопrotивление растяжению в кг/см ² :			
через день-тесто 125/100	8,1	16,3; 6,9	10,4; 4,5
через день-нормальной густоты . .	12,0		
через 7 дней-тесто 125/100	14,6	36,15; 12,9;	23,4; 11,7
через 7 дней-нормальной густоты	20,0		
Объемный вес в возрасте 7 дней . .	1,07	1,34	1,2
Твердость по Бриннелю в возрасте 7 дней (тесто нормальной густоты) в кг/см ²	1,61	3,54	1,79
Расширение раствора после затворения и сушки при 45°:			
тесто 125/100 (в/г 0,8) в %	0,15	0,32	0,22
тесто нормальной густоты % . .	0,23	0,27	0,29

чей) вследствие образования ангидрита в итоге сроки схватывания несколько укорачиваются.

После хранения обожженного гипса в целом сроки схватывания также как и текучесть увеличиваются.

Итак при обжиге во взвешенном состоянии в упомянутых устройствах нельзя получить качественный обожженный гипс вследствие его быстрого схватывания. Поэтому были проведены опыты с вращающимися печами: прямоточной и специальной прямоточной муфельной вращающейся печью с рециркуляцией. Результаты представлены в табл. 8. Оказалось, что во вращающихся печах при обыкновенных условиях не удается получить медленно схватывающегося гипса. Такой гипс можно получить обжигом гипса определенной гранулометрии в муфельной ротационной печи с рециркуляцией таким образом, чтобы температура самого обжигаемого гипса не превышала 200° (температура теплоносителя — 300—550°С), причем при этом большое значение имеет присутствие водяного пара.

Полученные результаты проведенных исследований дают некоторые указания о том, как следует организовать технологический режим изготовления строительного (или формовочного) гипса в заводских условиях с тем, чтобы действительно получить продукты с ранее заданными свойствами.

Свойства гипсов обожженных в различных агрегатах

Обозначение гипса	Агрегат и условия		Остаток на ситах в %		Тену-ность теста в см через 1 мин.		Нормальная густота	Сроки схватывания в мин.					Сопротивление растяжению теста 125/100 в кг/см ²		Твердость по Бриггсу теста 125/100, в кг/см ²		Удельная вода %	Растворимый ангидрид %	CaSO ₃ · 2H ₂ O	Количество выжженных веществ %	Естественные примеси %		
			900 отв. см ²	4900 отв. см ²	125	150		100	100	I	II	III	IV	V	через 1 час	через 7 дней						через 1 час	через 7 дней
1	Мельница Леше	1,0	14,5	5,3	3,5	0,66		4	7	8	9	12	8,6	16,6	0,74	1,65	4,77	26,4	2,4	86,4	10		
1a	Мельница Леше после 20 часового нагревания при 125° в электрической печи	1,0	14,5	6,1				6	11	12	13,5	17					4,04	33,7	0	88,8			
16	Мельница Леше после 3-х дневного хранения в атмосфере 75% относительной влажности	1,0	14,5	7,5	5,0	0,58*		4,5	9	10	11,5												
2	Варочный котел	0,5	7,5	7,5	5,0	0,59		6	12	14	16	20	9,6	18,5	0,75	2,0	5,5	7	1,5	96	2		
2a	Варочный котел после 20 часового нагревания при 125° в электрической печи	0,5	7,5	7,4				10	17,5	19,5	22	26					5,0	18	0	97			
26	Варочный котел после 3-х дневного хранения в атмосфере 75% относительной влажности	0,5	7,5	8,3		0,57*		10,5	20,5	23	26,5												
3	Вращающаяся печь	51,5	71,5	4,7	3,4	0,66		5	11	12,5	14		7,8	14,3		1,46	2,26	55,8	0,3	89,9			

* нормальная густота определена методом экстраполяции.

Таблица 7 (продолжение)

Обозначение печи	Агрегат и условия		Остаток на ситах в %		Теку- честь теста в см через I мин.		Нормальная густота	Сроки схватывания в мин.					Спро- тавление растяже- нию теста 125/100 в кг/см ²		Твердость по Брин- нелю 125/100 в кг/см ²		Гидратная вода %	Растворимый азидирих %	CaSO ₃ · 2H ₂ O	Количество не- мужных веществ %	Бескислотные примеси %
			900 отв. см ²	4900 отв. см ²	125	150		I	II	III	IV	V	через 1 час	через 7 дней	через 1 час	через 7 дней					
			см ²	см ²	100	100															
3а	Вращающаяся печь после нагревания в течение 20 часов при 125° в электрической печи . . .				6,0			6	12,5	14,5	17,0						0,84			90,0	
3б	Вращающаяся печь после 3дневного хранения в атмосфере 75% относи- тельной влажности . . .				6,5		0,62*	12	17,5	24											
4	Муфельная вращающаяся печь		7,3	32,5	7,3	5,1	0,59	8,5	17	20,5	24						5,19	0,7	1,0	85,5	10
4а	Муфельная вращающаяся печь после нагревания в течение 20 часов при 125° в электрической печи				7,1			9,0	18,5	20,5	25		9,5	18,5	0,69	1,52	4,3	14,0	0	87,1	
4б	Муфельная вращающаяся печь после 3 дневного хранения в атмосфере 75% относительной влажности				9,4		0,55*	16,5	25,0	30,5	34										

*) Нормальная густота определена методом экстраполяции.

Важнейшие свойства гипсов обожженных в промышленных условиях (125/100)

Обозначение	Количество гипса кг/час.	Температура дымовых газов		Увлажненная вода %	Сроки схватывания в минутах			Текучесть через 1 мин.* в мм	После 3 дневного хранения в 70% относительной влажности					
		У входа °С	У выхода °С		I	II	IV		H ₂ O	I	IV	Текучесть через 1 мин. в мм	Сопротивление растительности через 1 час кг/см ²	Твердость по Бринеллю через час кг/мм ²

Прямоточная вращающаяся печь

5	190	255	85	6,6	5	11,5	22	75	8,15	6,0	22	84	7,2
6	270	320	120	7,98	4,75	7,25	12,5	74	8,03	8,25	31	95	8,0
7	420	500	200	1,35	3,0	6,25	11,0	65	3,94	3,5	14	88	2,5
8	3150	605	125	1,7	3,5	11,25	16,75	63	7,86	5,0	14,5	88	6,9

Муфельная вращающаяся печь

а) Гранулометрический состав: $\varnothing 0,6-0,2$ мм — 6,5%
 $\varnothing 0,2-0,088$ мм — 31,5%
 $\varnothing 0,088$ мм — 62,0%

		Температура гор. газов °С	Температура рецирк. газов °С	Температура отходящих газов °С	Температура гипса в мешках °С													
		125/100	175/100*	Нормальная густота														
9	60	300	115	145	65	4,8	12	24	36	63	7,81	7,5	21	94	61	0,59	8,9	0,68
10	90	380	137		100		8			68	7,21	10,5	28	93	61	0,59	7,4	0,58
11	90	400	138	181	101	1,5	10	19	27	65	7,35	9,25	25	94	61	0,59	7,2	0,55
12	200	420	120	118		6,4	3			30	7,47	4,0	11,5	62	32	0,67	8,9	0,75

* Нормальная густота при 34 мм.

Таблица 8 (продолжение)

Обозначение	Количество гипса кг/час.	Температура дымовых газов					Выработка гипса %	Сроки схватывания в минутах			Тонучесть через 1 мин. *) в мм	После 3 дневного хранения в 70% относительной влажности						
		у входа °С		у выхода °С				I	II	IV		H ₂ O	I	IV	Тонучесть через 1 мин. в мм	Сопротивление растлвению через 1 час кг/см ²	Твердость по Бриннеллю через 1 час кг/мм ²	
		у входа °С	у выхода °С															
13	18С	55	145	156	117	4,4	13	23	29	51	7,8	8,0	25,0	93	59	0,6	8,8	0,65
14	120	330	143	173	110	1,9	12	22	30	68	7,01	12,5	37,0	95	63	0,56	6,7	0,52
15	240	560	150	155	127	5,7	10	20	29	68	7,64	9,5	28	93	61	0,59	7,9	0,56
16	180	600	160	180	129	1,9	10	20	29	67								
17	240	600	170	205	150		10	20	27	72	7,04	11,0	29	91	64	0,55	5,9	0,4
18	300	600	162	180	131	38	7	16	21	71	7,7	9,0	27,5	94	58	0,6	7,1	0,53

б) Гранулометрический состав: $\varnothing 0,6-0,2$ мм — 0,2%
 $\varnothing 0,2-0,088$ мм — 2,3%
 $< 0,088$ мм — 97,0%

19	180	360		128	125	2,09	18	33	41	47	8,79	10,5	29	64	43	0,63	10,3	1,04
20	180	360		128	116	4,75	12	25	28	55	8,45	14,5	36	69	48	9,2	0,61	0,76

*) Нормальная густота при 34 мм.

ВЫВОДЫ

1. Подтвердились многие литературные данные в частности Е. Д. Копелянского относительно зависимости свойств от тонкости помола, температур нагревания и др.; а некоторые, как то Шассевана (14) относительно того, что ниже 300° полученный ангидрит не схватывается быстро, потому что он в воде в течение 2—3 минут превращается в полугидрат и что сроки схватывания полугидрата и до 220° обезвоженных его продуктов одинаковы, не подтвердились.

2. Свойства обезвоженных гипсов в значительной мере зависят как от вида сырья, так и его гранулометрического состава. Более плотный гипс (друзовый) обезвоживается до одного и того же предела труднее чем волокнистый гипс.

3. Для получения изделий с максимальной прочностью необходимо подобрать такой гранулометрический состав, который обеспечивал бы наибольшую текучесть, т. е. имел бы в своем составе средние и мелкие частицы, но мало-тонко дисперсных ($\varnothing < 0,005$). Кроме того свежееобожженный гипс до применения должен быть подвергнут аридизации.

4. Необходимо усовершенствовать методику исследования гипса и переработать ГОСТ 125—41. Для лучшей характеристики обожженных гипсов следует применять рациональный анализ (12, 13).

5. Гипсам, обожженным во вращающихся цилиндрах, текучесть по ГОСТ'у можно определить начиная с температурой обжига $170—180^{\circ}$, при чем медленно нагретым гипсам она быстро достигает максимума и в дальнейшем сохраняет свою величину. Если обжигать гипс на открытых металлических пластинках со свободным уходом водяных паров, то гипсовое тесто текучесть приобретает после обжига гипса при более низких температурах (140°), но она обычно небольшая и с повышением температуры мало изменяется.

6. В лабораторных опытах установлено, что сроки схватывания и текучесть зависит от режима обжига, т. е. рационального состава и дисперсности обожженных продуктов. Медленно схватывающиеся гипсы (начало схватывания > 10 мин.) получают в пределах температур обжига $100—225^{\circ}$ (в зависимости от времени нагрева).

7. При длительном нагревании гипса при 150° (~ 40 часов) уже образуется менее активная разновидность ангидрита, которая на воздухе не гидратируется полностью, а при нагревании в течение 40 часов при 200° активность у этой разновидности CaSO_4 еще более уменьшается.

8. Образование нерастворимого ангидрита происходит в

растворах или в автоклаве при более низких температурах, чем в сухом воздухе.

9. Удельный вес достигает минимальной величины $< 2,5$ в тех случаях, когда образуется максимальное количество активного обезвоженного продукта. Существуют два вида продуктов, содержащих малое количество воды: один вид медленно схватывается (температура обжига $< 200^\circ$), — обезвоженный полугидрат, другой вид — растворимый ангидрит (кристаллическая решетка нерастворимого ангидрита), который быстро схватывается. Вследствие отличия свойств этих продуктов обжига при рациональном анализе гипса желательнее указать также и их количество.

10. Получение чистого β -полугидрата связано с большим затруднением, потому что параллельно образованию полугидрата часть его уже обезвоживается, кроме того в центре частиц остается дигидрат. Очень чистый α полугидрат можно получить варкой гипса в растворе сульфата магния.

Свойства различным образом полученных α -полугидратов отличаются вследствие присутствия примесей и различной величины и формы кристаллов.

11. Линейное расширение у исследованных образцов колеблется в пределах 0,15—0,30%, причем расширение у растворимого ангидрита 2—3 раза больше чем у полугидрата.

12. Максимальная достигнутая растворимость в воде 8,94 г/л CaSO_4 свойственна для гипсов, содержащих растворимый ангидрит (обезвоженный $200\text{—}250^\circ$). Максимум растворимости достигается для гипсов, обожженных до 250° , после чего наблюдается снижение. Растворимость крупнокристаллических гипсов меньше чем мелкористаллических гипсов.

13. Все активные формы обезвоженного гипса быстро (в течение 2—3 мин.) гидратируются до полугидрата. После некоторой задержки на этой ступени (у гипсов нагретых выше 200° этой ступени нет) гидратация продолжается далее до какой-то точки перегиба и после этого проходит медленно. Эта точка перегиба наступает раньше у гипсов, прокаленных при более высоких температурах и при меньшей степени гидратации (вследствии образования неактивной модификации CaSO_4).

14. По свойствам α и β разновидностей полугидрата и их продукты обезвоживания отличаются.

15. Прочность у всех чистых гипсов при одинаковом в/г приблизительно одинакова.

16. При быстром обезвоживании гипса при повышенных температурах (300° и $>$) на поверхности частиц образуется растворимый ангидрит, вследствие чего такой продукт быстро схва-

тывается. Эти данные объясняют причину быстрого схватывания гипса, обожженного во взвешенном состоянии.

В гипсах, обожженных во взвешенном состоянии и во вращающихся печах кроме β -полуhydrата, β -обезвоженного полуhydrата и растворимого ангидрита, встречается дигидрат (2,4—8,5% и нерастворимый ангидрит до 13%. Растворимый ангидрит и дигидрат вызывают быстрое схватывание этих гипсов.

Состав гипсов варочных котлов более равномерный — меньше дигидрата (до 4,5%) и нерастворимого ангидрата (до 1,9%).

17. Меньше всего воды для затворения — 44% — требует крупнозернистый обожженный гипс вращающихся печей, а наибольшее количество — 64% — тонкодисперсный гипс, обожженный во взвешенном состоянии.

18. Технические обожженные гипсы Латвийской ССР содержат как примесь доломитовый мергель в количестве до 15%.

19. Объемный вес и техническая прочность у растворов различных обожженных гипсов при одинаковом в/г факторе мало отличаются, однако наименьшим объемным весом и наибольшей прочностью в этих условиях обладают гипсы, полученные обжигом во взвешенном состоянии, что является для них преимуществом по сравнению с гипсами варочных котлов и вращающихся печей.

20. Медленно схватывающийся гипс в заводских условиях можно получить обжигом его во вращающейся туннельномуфельной печи с рециркуляцией при температуре 300—550° так, чтобы температура самого обожженного гипса не превышала 180—190°, но и не падала ниже 150°. Если это условие не соблюдается, то наблюдается снижение механической прочности и укорачиваются сроки схватывания. В/г у этих продуктов ~ 0,5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Вихтер, И. Л. Мак, М. П. Швагирев. Производство гипса и гипсовых строительных деталей, Промстройиздат, М. 1954.
2. П. П. Будников, Гипс, его исследование и применение, Стройиздат, М.-Л., 1943.
3. П. П. Будников и З. С. Косырева, ДАН СССР, 61, 681—684 (1948).
4. Д. С. Белякин, Б. И. Иванов и В. В. Лапин, Петрография технического камня, Изд. АН СССР, М., 1952.
5. Л. Г. Берг, Гипс и продукты его обезвоживания, Труды сессии ВНИТО силикатной промышленности о достижениях советской науки в области силикатов за 30 лет, Госуд. изд. лит. по строит. мат., М., 1949.
6. Г. Д. Копелянский, Производственные факторы прочности строительного гипса, Бюро техн. информ., 1948.
7. К. Келли, Д. Суттард и К. Андерсон, Термодинамические свойства гипса и продуктов его дегидратации, перевод в обраб. С. С. Печуро под ред. Л. Г. Берга, Бюро техн. информ., 1949.

8. H. Sprüth, Sprechsaal, 84, Nr. 11, 226—229 (1951).
9. Я. Л. Забежинский, В. П. Ратинов и Т. И. Розенберг, ДАН СССР 106, 1137—1339 (1956).
10. Г. Г. Булычев, Смешанные гипсы, М., 1952.
11. А. В. Волженский, Модификации сульфата кальция и их основные свойства, Сборник трудов посвящ. 60-летию П. П. Будникова, М., 1946, 76.
12. А. Я. Вайвад, Ю. Я. Эйдук и Б. Э. Гофман, Вяжущие вещества из отходов гипсовых карьеров, Издат. Академии Наук Латв. ССР, Рига, 1953.
13. Г. А. Бовыкина. Определение состава гипсовых вяжущих, Промстройиздат, М., 1952.
14. L. Chassevent, Ann. de Chimie, 10, Nr. 7, 43—68 (1927).

Э. Ж. Фрейденфельд

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛИГНОФОСФОГИПСА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Использование отходов различных производств является одной из важных проблем народного хозяйства СССР.

Проблема использования лигнофосфогипса является новой. Она возникла в связи с проектом строительства в г. Риге завода гидролиза древесины, предусмотренного директивами XX съезда КПСС.

Продуктом отхода этого производства является лигнофосфогипс в количестве 52—64 тыс. т. в год, считая на сухую массу.

В литературе имеются данные об использовании отхода производства фосфорной кислоты, так называемого фосфогипса для производства гипсовых вяжущих веществ. Например исследование Симановской ⁽¹⁾ показали, что из фосфогипса можно изготовить ангидритовый цемент, удовлетворяющий требованиям стандарта, однако содержание P_2O_5 не должно превышать 1,3%.

Рояк и Гершман ⁽²⁾, обжигая фосфогипс в интервале температур 1000 — 1150°C, получили вяжущее типа эстрихгипса, которое через 28 дней твердения на воздухе показало сопротивление на разрыв 26,3 кг/см², а на сжатие 436 кг/см².

Проведенные ранее в этой области работы позволили наиболее рационально подойти к вопросу использования лигнофосфогипса, тем более, что этот материал отличается от фосфогипса лишь добавкой органических веществ (лигнина, гемицеллюлозы и др.) в количестве 8—10% (считая на сухую массу).

В 1955 г. на кафедре технологии силикатов Химического факультета были проведены опыты с целью приготовления из лигнофосфогипса различных вяжущих веществ (эстрихгипс, пластифицированный цемент).

1. ВЯЖУЩИЕ СВОЙСТВА ЛИГНОФОСФОГИПСА, ОБОЖЖЕННОГО ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 700° И 900°C.*

В качестве исходного материала применялся лигнофосфогипс следующего состава (в воздушно-сухом состоянии):

* Экспериментальная часть данной работы выполнена студентом дипломантом У. Андерсоном.

CaSO ₄ ·2H ₂ O	83,68 %
Лигнин	9,44 %
Примесь апатита	3,62 %
Гигроскопическая влага	3,26 %

Обычно отход производства содержит до 45% воды. Анализ минеральной части лигнофосфогипса дал следующие результаты (%):

CaO	35,43
SO ₃	55,68
P ₂ O ₅	3,47
R ₂ O ₃	1,93
SiO ₂	1,32
MgO	0,84
нерастворимый остаток	1,09
Всего	99,76 %

Обжиг образца лигнофосфогипса проводился в лабораторной электрической муфельной печи.

Для того, чтобы при таких условиях свести к минимуму возможность образования сульфида кальция (CaS), который является вредной примесью в обожженном продукте, влажный лигнофосфогипс измельчался до кусков диаметром 5—15 мм и на шамотной подставке распределялся рыхлым слоем толщиной от 1,5—2,0 см.

Материал выдерживался соответственно при температурах 700° и 900° С в течение 3 часов.

При обжиге лигнофосфогипса при температурах 700°С и 900°С был получен в первом случае белый порошок, а во втором—слегка спекшийся продукт белого цвета имеющий розоватый оттенок.

Обожженный материал был подвергнут размолу в лабораторной шаровой мельнице до нулевого остатка на сите № 021 (900 (отв/см²). После этого к продукту обожженному до 700°С добавлялся 1% NaHSO₄. У полученных вязущих определялись следующие свойства: 1) нормальная консистенция; 2) время схватывания; 3) сопротивление на разрыв, изгиб и сжатие; 4) равномерность изменения объема, согласно ГОСТ 2767-44.

Для образцов обожженных при 700°С при определении сопротивления на изгиб и сжатие применялись призмы 1 × 1 × 3 см и кубики 2 × 2 × 2 см.

У образцов обожженных при 900° определялись сопротивление на разрыв и сопротивление на сжатие (используя половинки разорванных восьмерок). Для каждой проверки изготавливалось по три образца. Образцы для механических испытаний изготавливались из массы пластичной консистенции (1: 0).

Образцы из лигнофосфогипса обожженного при 700°C хранились в воздушно-сухой атмосфере при комнатной температуре. Образцы из лигнофосфогипса обожженного при 900°C хранились во влажной атмосфере ($\varphi = 100\%$) до проверки на сжатие.

Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1

Свойства образцов лигнофосфогипса обожженного при температурах 700°C и 900°C, испытанных в пластичисм растворе 1:0

Основные свойства	Температура обжига	
	700°	900°
Нормальная густота теста (%)	76	29
Время схватывания		
а) начало	30 час.	46 мин.
б) конец	32 часа	2 ч. 15 мин.
Сопротивление на разрыв (кг/см ²) через:		
7 дн.	—	14,5
14 дн.	—	21,7
21 дн.	—	22,1
Сопротивление на изгиб (кг/см ²) через:		
3 дн.	2,50	—
7 дн.	2,40	—
21 дн.	2,37	—
Сопротивление на сжатие (кг/см ²)		
3 дн.	2,11	—
7 дн.	—	78,5
14 дн.	2,92	100,3
21 дн.	2,76	112,4
Равномерность изменения объема	Образцы выдержали испытание	

Из данных, приведенных в таблице 1 видно, что образцы лигнофосфогипса обожженные при 700°C показывают незначительную механическую прочность и обладают чрезвычайно замед-

ленными сроками схватывания, что объясняется главным образом наличием примеси P_2O_5 (до 3,5%), а также CaS (0,10—0,12%).

Полученный продукт не может быть использован для изготовления ангидритового цемента.

Лигнофосфогипс обожженный в тонком слое при температуре 900° не содержал CaS . При смешивании с водой он дал очень пластичный раствор, который нормально схватывается. Результаты испытания образцов на сопротивление сжатию и разрыву показывают, что может быть получено вяжущее марки около „100“. Затвердевшие образцы имеют приятный розовый оттенок.

2. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЛИГНОФОСФОГИПСА НА ПРОЦЕСС ПОМОЛА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА И НА СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННОГО ЦЕМЕНТА

Лигнин, как интенсификатор помола портландцементного клинкера был впервые предложен Сухановским и Мухиным (3). Проверив в промышленных условиях влияние добавки лигнина Алешинцев и Васильева (4) констатировали, что добавка 0,4% предварительно высушенного лигнина увеличивает производительность цементных мельниц на 10%. С другой стороны, использование лигнина как гидрофобной добавки повышает водоудерживающую и воздухововлекающую способность цемента (5).

При исследовании влияния добавки лигнофосфогипса на портландцемент интерес представляют два вопроса:

- 1) интенсифицирует ли добавка помол клинкера?
- 2) обладает ли полученный цемент свойствами пластифицированного цемента?

Для опытов был использован портландцементный клинкер Рижского цементного завода.

Химический состав клинкера (%)

CaO	63,98
SiO ₂	23,38
Al ₂ O ₃	6,85
Fe ₂ O ₃	4,56
MgO	1,07
щелочи	0,15
Всего	99,99%

$KN = 0,78^*$

$n = 2,05$

$p = 1,51$

* Обозначения:

KN — коэффициент насыщения

n — силикатный модуль;

p — глиноземный модуль.

Минералогический состав:

C_3S — 30,15%; C_2S — 44,48%; C_4AF — 13,89%

C_3A — 10,41%.

По классификации Огорокова этот клинкер относится к белитовым.

Клинкер предварительно дробился до величины частиц 10 мм. При помоле клинкера вводилась добавка гипса в количестве 3%, для регулирования сроков схватывания.

Помол клинкера проводился в лабораторной шаровой мельнице (объем камеры 50 л; 60 об/мин.; загрузка 18,0 кг шаров; загрузка материала — 3 кг); Свойства полученных вяжущих см. в таблицах 2 и 3.

Таблица 2

Влияние добавки лигнофосфогипса на помол клинкера

Образец	Остаток на сите № 70 (%)			
	Продолжительность помола (мин)			
	20	40	60	80
Клинкер + 3% гипса без добавки лигнофосфогипса	17,63	9,34	3,26	1,5
Тоже с добавкой 1 % лигнофосфогипса	13,97	7,58	2,70	1,24

Таблица 3

Влияние добавки лигнофосфогипса на некоторые свойства портландцемента

Исследуемые свойства	Добавка лигнофосфогипса (%)			
	0,0	1,0	1,0 + 2% CaCl ₂ (с водой затворе- ния)	1,0 + 4,0% CaSO ₄ · 2H ₂ O
Нормальная густота теста %	24,00	24,0	24,0	24,5
Время схватывания				
а) начало	1 ч. 10 м.	3 ч. 10 м.	1 ч. 50 м.	45 м.
б) конец	7 ч. 10 м.	15 ч. 10 м.	10 ч. 05 м.	11 ч. 30 м.
Сопrotивление сжатию (кг/см ²) через:				
3 дн.	272	281	309	259
7 дн.	305	345	337	283
28 дн.	397	440	396	363
Сопrotивление на разрыв (кг/см ²) через:				
3 дн.	16,6	17,2	17,9	15,9
7 дн.	17,9	19,6	18,3	16,8
28 дн.	21,2	22,7	20,8	20,2
Пластичность цементного раствора (1 : 3) в мм	133	147	—	—
Равномерность изменения объема	Образцы выдержали испытание			

Как видно из таблицы 2 — 1% добавки лигнофосфогипса интенсифицирует помол клинкера.

При помоле в одинаковых условиях эталона и образца с добавкой лигнофосфогипса, остаток на сите № 70 во втором случае на 15—18% меньше, что дает увеличение механической прочности образцов при равных водоцементных отношениях от 4 до 15%.

При добавке 1% лигнофосфогипса, получен образец, который соответствует нормам пластифицированного портландцемента (см. табл. 3).

Единственным недостатком полученного активированного цемента являются удлиненные сроки схватывания, превосходящие требования стандарта.

Для ускорения процесса схватывания пластифицированных цементов Бутт и Беркович (5) рекомендуют вводить с водой затворения раствор CaCl_2 .

В данном конкретном случае оптимальной концентрацией явился 2% раствор CaCl_2 (уд. вес 1,016).

Эта добавка вызвала интенсивное нарастание сопротивления на сжатие особенно в первые периоды, в дальнейшем наблюдалось отставание в механической прочности от активированного цемента. Попытка вводить повышенные количества гипса не дала существенных результатов.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Исследование возможности применения лигнофосфогипса для производства вяжущих веществ показало, что при обжиге в тонком слое при температуре 900°C может быть получен высокообжиговый гипс марки „100“, удовлетворяющий требованиям стандарта.

2. Добавка 1% лигнофосфогипса к портландцементному клинкеру ведет к интенсификации помола клинкера и позволяет получить материал, обладающий свойствами пластифицированного портландцемента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Э. Симановская, Журн. химич. пром., 10, 5 (1938).
2. С. М. Рояк и М. М. Гершман, Журн. хим. пром., 5, 4 (1933).
3. С. И. Сухиновский, Н. В. Мухин, Способ помола цементного клинкера, шлака и цементного сырья в шаровых мельницах, Бюлл. изобр., 9 (1950).
4. И. С. Алешанцев, З. Васильева, Цемент 6, 21 (1950).
5. Ю. М. Бутт и Г. М. Беркович, Вяжущие вещества с поверхностью активными добавками. М.-Л., 1953, 162—168.

Э. Ж. Фрейденфельд

ПОЛУЧЕНИЕ КАУСТИЧЕСКОГО ДОЛОМИТА

В связи с большим распространением залежей доломитов в Латвийской ССР значительный интерес представляет проблема их использования для производства местных вяжущих материалов.

В работах прсф. Розенштейна (1), посвященных вопросу изучения свойств доломитового романцемента имеется указание на то, что из чистых обожженных доломитов с добавкой гипса в известных условиях можно получить гидравлическое вяжущее вещество, названное им гидравлическим доломитом. Влияние добавки гипса на доломитовые вяжущие подробно изучалось в работах Вайвада, Эйдука и Гофмана (2), проведенных в АН Латвийской ССР.

Для получения каустического доломита на практике лучшие результаты дает, так называемый, полубожиг. Доломит обжигается при этом в интервале температур 600° — 800° C, при которых диссоциирует только карбонат магния, а карбонат кальция еще не начал диссоциировать.

Технология полубожига доломитов описана в монографии Кузнецова(3).

В настоящей работе, проведенной на кафедре технологии силикатов Латвийского Госуниверситета в 1955*, исследовалась возможность получения магнезиального цемента на базе Саулкальского доломита обожженного при температурах 700, 800 и 900° C.

Для затворения полученных вяжущих веществ были взяты растворы $MgCl_2$, $MgSO_4$, $CaCl_2$, а также смеси $MgCl_2 + CaCl_2$. Проводилось затворение обожженного материала также раствором соляной кислоты.

Таблица 1

Химический состав Саулкальского доломита (%)	
Гигроскопическая влага	0,24
Потери при прокаливании	45,61

* Экспериментальная часть работы выполнена студентом дипломантом М. Авотом.

MgO	20,53
CaO	29,96
SiO ₂	1,96
Al ₂ O ₃	0,85
Fe ₂ O ₃	0,69
Сумма	99,84

Содержание CO₂ — 45,14 %; расчетное содержание Mg CO₃ — 43,00 %; CaCO₃ — 53,80 %.

Таблица 2

Растворы, применявшиеся для затворения каустического доломита

Соль	Уд. вес в град. Боде	Удельн. вес раствора г/см ³	Содержан. везводной соли в (%)	Содерж. соли с кристал. водой (%)
1. MgCl ₂ 6H ₂ O	25°	1,21	26,5	61,0
2. MgSC ₄ 7H ₂ O	25°	1,21	19,0	38,9
3. CaCl ₂	25°	1,209	—	—
4. HCl	18°	1,142	—	—
5. CaCl ₂ +MgCl ₂ *	22°	1,18	—	—

Куски раздробленного доломита диаметром 2—3 см обжигались в электрической муфельной печи при температуре 700°, 800° и 900°C. Обжигалась порция 2,5 кг.

Подъем температуры 3,5 часа, выдержка при максимальной температуре 2,5 часа, охлаждение с печью. Обожженный материал помещался в герметически закрытый сосуд.

Материал после обжига дробился на бегунах, а затем подвергался помолу в шаровой мельнице.

Таблица 3

Физические свойства образцов обожженного доломита

Наименование испытания	Температура обжига 700°	Температура обжига 800°	Температура обжига 900°
Остаток на сите 900 отв/см ² (%)	0,0	0,0	0,0
Остаток на сите 4900 отв/см ² (%)	17,4	18,0	23,5
Объемный вес (г/см. ³)			
а) в рыхлом состоянии	1,09	0,87	0,73
б) в уплотненном состоянии	1,44	1,36	1,19
Удельный вес г/см ² **	2,82	2,87	2,97
Удельная поверхность см ² /г	4697	5240	6570

* Получено при воздействии соляной кислоты на каустический магnezит.

** Удельный вес необожженного доломита колеблется в пределах 2,90—2,94 г/см³.

Рациональный состав образцов обожженного доломита

Температура обжига °С	Определено	Расчитано			
	СО ₂	СаСО ₃	МgСО ₃	СаО	МgО
700	24,33	53,8	1,4	—	19,73
800	26,70	49,6	—	2,34	20,53
900	35,40	32,0	—	12,20	20,53

По тонкости помола полученные материалы соответствуют требованиям ГОСТ'a — 1216—41.

Из таблицы 3 кроме того видно, что с повышением температуры обжига возрастает удельный вес и удельная поверхность, что объясняется постепенным переходом аморфной окиси магния в кристаллическую, а также диссоциацией СаСО₃.

В дальнейшем обожженный каустический доломит затворялся растворами различных солей и у полученного цемента определялись физико-механические свойства (см. табл. 5).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Оптимальная температура обжига Саулкалинского доломита для получения каустического доломита 700°С. Физические свойства полученного каустического доломита (удельный и насыпные веса) соответствуют требованиям ГОСТ'a 1216-41.

2. При обжиге Саулкалинского доломита при более высоких температурах (800 и 900°С) вяжущие свойства полученного продукта ухудшаются.

Окись магния начинает переходить в кристаллическую форму периклаза, что сопровождается возрастанием удельного веса. Кроме того оказывается вредное воздействие образовавшейся свободной извести, количество которой в доброкачественном продукте не должно превышать 2%.

3. В качестве растворов для затворения при получении магнезиального цемента из каустического магнезита с успехом можно применять водные растворы хлористого магния и сульфата магния уд. веса 1,2 (25° Боме).

4. Хлористый кальций непригоден при производстве магнезиального цемента, что хорошо согласуется с данными проф. Журавлева⁽⁴⁾ о том, что для цемента типа MeO—MeCl₂—H₂O в качестве затворителей нужно использовать растворы солей у которых катион идентичен катиону основного окисла.

5. Затворение каустического доломита соляной кислотой не дало положительных результатов, так как при этом образуется до 50% хлористого кальция.

Физико-механические свойства образцов магнезиального цемента из Саулалаянского доломита*

Таблица 5

Определяемое свойство	Облик при 700°C					Облик при 800°C					Облик при 900°C				
	Растворы					для затвердевших образцов									
	MgCl ₂	MgSO ₄	CaCl ₂	MgCl ₂ + CaCl ₂	HCl	MgCl ₂	MgSO ₄	CaCl ₂	MgCl ₂ + CaCl ₂	HCl	MgCl ₂	MgSO ₄	CaCl ₂	MgCl ₂ + CaCl ₂	HCl
1. Нормальная плотность теста	39,8	40,8	39,8	39,8	39,8	45,0	46,0	45,0	45,0	45,0	57,5	59,0	57,5	57,5	57,5
2. Сроки схватывания а) начало б) конец	2ч 30' 3ч 25'	1ч 20' 2ч 10'	>12ч >48ч	6ч 00' >12ч	5ч 20' >12ч	45' 1ч 50'	35' 1ч 15'	>10ч >30ч	5ч 40' >12ч	5ч 30' >12ч	5' 20'	6' 15'	>12ч >48ч	45' >10ч	40' 6ч10'
3. Равномерность изменения объема	образцы выдерживают испытание														
4. Сопротивление на сжатие в кг/см ² через 3 дня 7 дней 28 дней	133,0 154,0 168,0	120,5 128,0 150,0	— 10,0 22,0	40,0 57,4 62,0	42,0 58,0 60,0	104,0 119,0 132,0	85,5 98,0 106,5	— 20,0 23,5	13,0 18,5 27,0	25,0 28,0 30,5	20,0 39,5 48,0	25,0 39,0 49,5	— 10,0 20,0	10,0 20,0 28,0	10,0 25,0 30,5
5. Сопротивление на изгиб в кг/см ² через 3 дня 7 дней 28 дней	30,0 48,0 53,0	28,0 46,5 49,5	— 10,0 10,0	10,5 15,0 18,5	12,0 13,5 17,0	17,5 26,5 29,5	12,0 18,5 22,0	— 6,0 8,5	3,0 7,5 10,5	5,0 9,5 13,5	3,5 4,5 6,5	4,5 5,0 7,5	— 2,0 3,5	— 3,0 4,5	— 3,5 5,0
6. Сопротивление на разрыв раствора (1:3) кг/см ² через 3 дня 7 дней	15,5 16,5	11,0 12,5	— —	— —	— —	10,5 11,0	8,0 9,5	— —	— —	— —	— 4,0	— 3,5	— —	— —	— —
7. Сопротивление на разрыв раствора (9:1) в кг/см ² через 3 дня 7 дней	12,5 20,5	11,5 18,6	— —	— —	— —	10,0 17,5	10,0 16,0	— —	— —	— —	5,5 8,0	4,0 6,5	— —	— —	— —

* а) Сопротивление на сжатие проверялось на образцах пластичной
б) Сопротивление на изгиб проверялось на образцах пластичной
в) Сопротивление на разрыв проверялось двойкой способом: во-первых образцах 9:1 (каустический доломит: древесные опилки). Во вторых

консистенции (1:0) размером 2 × 2 × 2 см, консистенции (1:9) размером 1 × 1 × 3 см, во вторых, в образцах (1:3) каустический доломит: нормальный песок и во вторых, шлах изготавливались восьмерки.

6. По своим физико-механическим свойствам образцы, изготовленные из каустического доломита (1:0), затворенные растворами хлористого магния и сульфата магния, а также образцы ксилолита (9:1) и магниезального цемента (1:3) на тех же растворах, удовлетворяют требованиям стандарта.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Rozenšteins, Latv. Univ. raksti, Ķīmijas fak. seriija II, 2, 25 (1931).
2. А. Я. Вайвад, Ю. Я. Эйдук и Б. Э. Гофман, Вяжущие вещества из отходов гипсовых карьеров, изд-во АН Латв. ССР, 1953, 60—66.
3. А. М. Кузнецов, Производство каустического магнезита, Москва, 1948, 75—100.
4. В. Ф. Журавлев, Химия вяжущих веществ, М.-Л., 1951, 172—181.

А. А. Исалнивец, Ю. Я. Эйдук

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ГЛУХИХ ЛЕГКОПЛАВКИХ БЕССВИНЦОВЫХ И БЕЗБОРНЫХ ГЛАЗУРЕЙ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

1. ВВЕДЕНИЕ

В литературе имеются указания (1, 2, 3, 4, 5) о применении соединений циркония особенно циркона при глушении глазурей. Также указывается (6, 7), что циркониевые глазури имеют ряд ценных свойств, а именно: небольшое термическое расширение, повышенную химическую устойчивость, а также значительную твердость и эластичность. В определенных условиях циркониевые глазури равноценны оловянным глазурям. Однако, обычно циркониевые соединения увеличивают температуру наплавления и вязкость глазурей.

Глушителем в циркониевых глазурях является циркон — $ZrSiO_4$ или бадделейт — ZrO_2 (5, 7, 8, 9).

Бадделейт как глушитель действует лучше чем циркон ввиду того, что он кристаллизуется в более мелких кристаллах и коэффициент светопреломления его — 2,4 превышает коэффициент светопреломления циркона — 1,95. Поэтому бадделейт более желателен.

По мнению Якоба (5), а также Носовой и Яковлевой (8) кристаллическая фаза, вызывающая глушение, не зависит от вида сырья с каким цирконий вводится в шихту, а зависит только от количества SiO_2 в глазури о чем мысли расходятся.

Для глушения цирконием непригодны глазури богатые щелочами, так как они растворяют циркон в стекловидной фазе (1,8).

Циркон дает наилучшее глушение при фриттовании (3,8, 10) но имеются также указания (2) о том, что лучшие результаты получаются если половина циркона вводится в виде мельничной добавки.

Многие авторы (5, 6, 11) указывают на то, что циркон дает хорошее глушение только в глазурях соответствующего состава, но данные об этих составах очень разноречивы.

Кроме того, до настоящего времени изучались главным образом циркониевые глазури, содержащие свинец и бор, или более тугоплавкие (свыше 1000°C) бессвинцовые и безборные глазури.

Исследования Института Химии АН Латвийской ССР (7) показали, что можно получить глухие безборно бессвинцовые циркониевые глазури с малым термическим коэффициентом расширения и хорошим блеском (N — 20). Однако эта глазурь сравнительно малой белизны (58,6%) и с относительно высокой допустимой температурой наплавления — 940°C.

Цель настоящей работы состояла в выяснении возможности получения глухих циркониевых глазурей с более низкой температурой наплавления.

2. СЫРЬЕ И МЕТОДИКА

Для исследований использовалась основная глазурь следующего состава:

0,05 Li ₂ O		3,00 SiO ₂
0,25 Na ₂ O		0,08 ZrO ₂
0,10 K ₂ O		0,02 F
0,13 SrO	0,10 Al ₂ O ₃	0,08 TiO ₂
0,05 MgO		
0,30 ZnO		
0,12 BaO		

Оксиды вводились в шихту со следующим сырьем: Li₂O, Na₂O, K₂O, SrO, BaO, CaO — в виде карбонатов, MgO, ZnO и TiO₂ — как оксиды, Al₂O₃ — с Просьяновским каолином, SiO₂ — с песком Новоселовского месторождения, ZrO₂ — с цирконом, а F — с гексафторокремнеатом натрия.

В качестве черепка взята светлая кафельная масса экспериментального завода при ЦНИЛ'е МПСМ Латвийской ССР. Состав массы: 3 ч. глины Озолниекского месторождения и 1 ч. мергеля месторождения Доле (по объему) со содержанием CaCO₃ в массе 29,2%. Термический коэффициент расширения черепка в интервале от 20—400° $\alpha = 93,2 \cdot 10^{-7}$

Шихта перемешивалась и просеивалась через сито с размером отверстий 1,0 мм, помещалась в шамотный тигель и сплавлялась в газовой печи при 1300—1350°C до гомогенного состояния (12).

Сплавленные фритты выливались на стальную пластинку и охлаждались водой. Наиболее вязкие фритты, которые нельзя было вылить из тигеля, охлаждались водой прямо в тигеле. Далее фритты измельчались в стальной ступке и размалывались в сухом виде в шаровой мельнице.

Полученным фриттам определялся коэффициент термического расширения дилатометрическим методом. Глазури наплавлялись в градиентной печи до Штегеру и в оптимальной температуре (950°) на черепок предварительно обожженный при температуре 950°С.

Наплавленным глазурям определялась белизна, блеск по фотоэлектрическому методу и термическая стойкость (13).

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было изготовлено 12 глазурей, молярный и процентный состав которых показан в таблицах 1 и 2. Свойства полученных глазурей отображены в таблицах 3 и 4.

Из данных таблицы 3 видно, что оптимальное содержание Al_2O_3 колеблется около 0,2 моля (P-2). Уменьшая содержание Al_2O_3 до 0,1 моля, глазурь до температуры 900°С остается практически прозрачной. Увеличивая содержание Al_2O_3 до 0,25 молей, повышается температура наплавления глазури и ее склонность к кристаллизации.

Оптимальное содержание SiO_2 3,0 моля. Уменьшение содержания SiO_2 приводит к поверхностной кристаллизации и при содержании 2,5—2,0 молей SiO_2 поверхность глазури (P-16, P-17) полностью матовая.

Химический состав глазурей в молях

Таблица 1

№№ п. п.	Обозначение	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	StrO	CaO	MgO	ZnO	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	F	TiO ₂
1	P-1	0,05	0,25	0,10	0,13	—	0,05	0,25	0,12	0,10	3,00	0,33	0,02	0,08
2	P-2	0,05	0,25	0,10	0,13	—	0,05	0,25	0,12	0,20	3,00	0,33	0,02	0,08
3	P-3	0,05	0,25	0,10	0,13	—	0,05	0,25	0,12	0,25	3,00	0,33	0,02	0,08
4	P-12	0,05	0,25	0,10	0,15	0,05	0,02	0,24	0,14	0,20	3,00	0,33	0,02	0,08
5	P-13	0,05	0,25	0,10	0,14	0,05	0,02	0,26	0,13	0,20	3,00	0,33	0,02	0,08
6	P-16	0,05	0,25	0,10	0,14	0,05	0,02	0,26	0,13	0,20	2,50	0,33	0,02	0,08
7	P-17	0,05	0,25	0,10	0,14	0,05	0,02	0,26	0,13	0,20	2,00	0,33	0,02	0,08
8	P-19	0,05	0,25	0,10	0,14	—	0,07	0,26	0,13	0,20	3,00	0,33	0,02	0,08
9	P-20	0,05	0,25	0,10	0,14	0,07	—	0,26	0,13	0,20	3,00	0,33	0,02	0,08
10	P-21	0,05	0,25	0,10	0,17	0,05	0,02	0,26	0,10	0,20	3,00	0,33	0,02	0,08
11	P-22	0,05	0,25	0,10	0,10	0,05	0,02	0,26	0,17	0,20	3,00	0,33	0,02	0,08
12	P-23	0,05	0,25	0,10	0,14	0,05	0,02	0,26	0,13	0,20	3,20	0,33	0,02	0,08

С другой стороны, увеличение содержания SiO_2 сверх 3,0 моля (P-23), дает глазурь с очень хорошим блеском при температуре выше 1000°. При более низких температурах наплавления, блеск значительно ухудшается и поверхность становится шероховатой.

Химический состав глазурей в процентах

№№ п. п.	Обозначение	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	SrO	CaO	MgO	ZnO	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	F	TiO ₂
1	P-1	0,47	4,87	2,96	4,23	—	0,63	6,39	5,78	3,20	56,58	12,77	0,12	2,01
2	P-2	0,45	4,72	2,87	4,10	—	0,61	6,19	5,60	6,21	54,82	12,37	0,12	1,95
3	P-3	0,45	4,64	2,82	4,04	—	0,61	6,10	5,51	7,64	53,98	12,18	0,11	1,92
4	P-12	0,45	4,63	2,82	4,64	0,84	0,24	5,84	6,42	6,10	53,85	12,15	0,11	1,91
5	P-13	0,45	4,65	2,82	4,35	0,84	0,24	6,34	5,98	6,11	54,00	12,19	0,11	1,92
6	P-16	0,49	5,11	3,10	4,78	0,92	0,27	6,97	6,57	6,72	49,45	13,39	0,13	2,10
7	P-17	0,54	5,67	3,44	5,30	1,02	0,30	7,73	7,29	7,46	43,90	14,86	0,14	2,34
8	P-19	0,45	4,66	2,83	4,36	—	0,85	6,36	5,99	6,13	54,13	12,22	0,11	1,92
9	P-20	0,45	4,64	2,82	4,34	1,18	—	6,34	5,97	6,11	53,95	12,17	0,11	1,92
10	P-21	0,45	4,67	2,84	5,30	0,84	0,24	6,37	4,62	6,14	54,24	12,24	0,11	1,93
11	P-22	0,44	4,62	2,81	3,09	0,83	0,24	6,30	7,77	6,08	53,68	12,11	0,11	1,91
12	P-23	0,43	4,48	2,73	4,20	0,81	0,23	6,12	5,77	5,90	55,60	11,76	0,11	1,85

CaO и MgO благоприятно влияет на свойства глазурей в том случае (P-13), если эти окислы вводятся совместно при небольшом избытке CaO. Оптимальное суммарное содержание CaO и MgO 0,07 молей. В этом случае температура спекания снижается примерно на 40°, а температура оптимального блеска на 60° по сравнению с глазурями (P-19, P-20), в которые CaO и MgO вводились отдельно. Поверхностная кристаллизация, которая характерна для глазурей P-19, P-20, при низких температурах (1000—1030°) отсутствует. Поверхность становится гладкой и блестящей.

Максимальное снижение температуры наплавления и повышения блеска получены в тех случаях, когда количество ZnO примерно равно сумме BaO и SrO и не превышает 0,26 молей. Молярное соотношение BaO : SrO в глазури должно быть примерно одинаковой.

Увеличивая количество SrO за счет BaO (P-21) получается в узком температурном интервале при относительно низких температурах 880—940°C очень блестящая глазурь. При более высоких температурах поверхность становится матовой.

Увеличивая же количество BaO за счет SrO (P-22), получена глазурь с матовой поверхностью до 1000°, после чего блеск значительно улучшается.

Данные о качестве поверхности определенной по методу Штегера (19), показывают, что глазури неимеющие поверхностную кристаллизацию принадлежат к I или II категории.

Матовость глазурей вызвана главным образом мелкими кристаллитами. В глазурях P-19, P-20, P-21, при микроскопи-

Таблица 3

Свойства глазурей наплавленных в градиентной печи

№№ п. п.	Обозначение	Температура °С						Качество поверхности по Штегеру	Примечание
		спекание	покрытие блеска	Кристаллизация		оптимальная температура наплавления	допустимый интервал наплавл.		
				начало	конец				
1	P-1	690	810	940	1080	920	900—940	II	выше 980° сильная кристаллизация
2	P-2	690	810	980	1050	900	880—970	II	слабая кристаллизация
3	P-3	700	840	—	1050	—	—	IV	кристаллизация слабая, хороший блеск, отдельные наколы
4	P-12	680	750	—	930	950	940 ≥ 1050	I	
5	P-13	660	740	нет	нет	900	880 ≥ 1050	I	поверхность гладкая с хорошим блеском, отдельные наколы
6	P-16	680	790	870	1050	840	830—850	II	сильная кристаллизация до 1030°
7	P-17	680	770	900	1050	840	820—860	II	кристаллизация слабая
8	P-19	700	810	—	1000	1020	1000 ≥ 1050	II	слабый разлив глазури
9	P-20	700	810	—	1050	—	—	III	очень хороший блеск при 880—940°
10	P-21	720	830	950	1030	900	880—940	I	
11	P-22	710	820	—	1000	1020	1000 ≥ 1050	II	хороший блеск выше 1030°
12	P-23	710	820	—	1010	1030	1020 ≥ 1050	I	

Таблица 4

Свойства глазурей наплавленных при температуре 950°С

№№ п. п.	Обозначение	Белизна % (барит 100 %)	Блеск % (зеркало 100 %)	Термическое расширение $\alpha \cdot 10^7$	
1	P-1	78,4	5,8	70,1	
2	P-2	76,5	6,3		
3	P-3	78,4	0,7		
4	P-12	76,5	5,7		
5	P-13	81,2	8,9		
6	P-16	78,0	1,5		
7	P-17	76,0	3,5		
8	P-19	81,2	5,7		
9	P-20	75,6	3,4		
10	P-21	77,5	3,9		
11	P-22	76,5	5,0		59,4
12	P-23	75,6	3,3		

ческом исследовании в матовом слое обнаружены кристаллы циркона призматической формы.

Вводя в состав глазурей оптимальные количества вышеуказанных окислов, была получена термостойкая глазурь Р-13 ($\Delta t - 200^\circ$) с хорошей белизной и блеском при оптимальной температуре наплавления 900° .

ВЫБОДЫ

1. Применяя многокомпонентные составы, получена глухая легкоплавкая циркониевая глазурь для строительной керамики без PbO и B_2O_3 с оптимальной температурой наплавления 900° .

2. Для улучшения качества поверхности глазурного покрытия оптимальное количество вводимого ZnO — 0,26 м; молярное отношение ZnO к сумме BaO и SrO 1:1.

3. BaO и SrO оказывают наилучшее влияние на качества поверхности глазурного покрытия при молярном отношении 1:1.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Stuckert, Ber. Deutsch. Keram. Ges., 20, 215—226 (1939).
2. А. А. Налбандян, Стекло и керамика, 8, 19—21 (1951).
3. Аллес, Стекло и керамика, 10, 21 (1953) по „Sprechsaal“ (1951) № 2, 28—29.
4. С. А. Разумовский, Конз, М., 1953, 24—30.
5. C. W. F. Jacobs, Journ. Am. Cer. Soc., 37, 216 (1954).
6. G. N. Peel, Ceramics, 7, 163—168, 207—214 (1955).
7. A. Vaivads, A. Upite, O. Kukurs, Latvijas PSR ZA Vestis, 1956, Nr. 8 (109), 121—130.
8. З. А. Носова и М. Е. Яковлева, Труды „НИИСТРОИКЕРАМИКА“, 10, 82 (1955).
9. З. А. Носова и М. Е. Яковлева, Стекло и керамика, 11, 9—14 (1954).
10. C. W. F. Jacobs and W. J. Baldwin, Journ. Am. Cer. Soc. 37, 258 (1954).
11. R. Rieke, Ber. Deutsch. Keram. Ges. 17, 185 (1936).
12. J. Eiduksun A. Vaivads, Latvijas PSR ZA Vestis, 1954, 1 (78), 129.
13. Г. Н. Дудеров, Практикум по технологии керамики и огнеупоров, Промстройиздат, 1955, 293.
14. W. Steger, Ber. Deutsch. Keram. Ges., 22, 73—101 (1941).

Э. Ж. Фрейденфельд, У. Я. Седмалис

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАРГАНЦОВИСТЫХ МАРТЕНОВСКИХ ШЛАКОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Мартеновские шлаки до сих пор мало используются в производстве вяжущих веществ. Причиной этому является повышенное содержание MnO , склонность их к распаду, а также их значительная твердость в негранулированном виде.

Имеются некоторые исследования по использованию мартеновских шлаков. Например, работы проведенные в 1935-37 гг. показали, что несмотря на некоторые отрицательные свойства, основные гранулированные шлаки без добавок при тонком измельчении имеют способность к медленному твердению.

При пропаривании образцов и вылеживании в течение 6 суток во влажной атмосфере была достигнута механическая прочность около 40 кг/см^2 (1).

Известны также исследования проведенные на Сталинградском заводе „Красный Октябрь“ в 1934—1939 г. г.

Лучшие результаты при этих опытах были получены для образцов из гранулированных шлаков совместно с порландцементом в отношениях 3:1 до 2:1 (по весу) показавшие через 28 дней максимальное сопротивление на сжатие около 150 кг/см^2 (1).

Используя негранулированные тонкомолотые мартеновские шлаки Куроцапов в растворах жесткой консистенции без добавок получил через 28 дней на сжатие до 36 кг/см^2 (2).

Весьма интересные данные, указывающие на возможность применения высокомарганцовистых шлаков для производства вяжущих, приводятся в последних работах ряда авторов.

До сих пор существовало мнение, что шлаки с содержанием 4—5% MnO не могут быть использованы цементной промышленностью. Однако, при изучении различных высокомарганцевых шлаков Зестафонского ферросплавного завода Кутателадзе и Шапакидзе установили, что шлаки ферромарганца и силикомарганца с содержанием MnO от 14 до 35% могут применяться для изготовления шлако-цементов высокой марки (3).

К аналогичным выводам приходит также Значко-Яворский установивший, что доменные марганцевые шлаки с содержанием MnO до 13,5% являются пригодным сырьем для производства шлако-портландцемента (4).

В настоящее время Гипроцемент проводит работу по внедрению в промышленность высокомарганцевых шлаков.

В последние годы в ВНИИТИСМ были проведены опыты по повышению активности шлакопортландцементов помолом в вибромельницах.

Оказывается, что для вибромолотого шлакового портландцемента механическая прочность образцов через 28 дней превышает таковую для портландцемента на 100—280%.

Было отмечено, что активность шлако-портландцементов возрастает при вибропомоле значительно интенсивнее, чем для портландцемента. Размалывая в вибромельницах гранулированные доменные шлаки Ново-Тульских заводов с добавкой 5% гипса до удельной поверхности около 5000 $см^2/г.$ были получены данные механической прочности на сжатие до 330 $кг/см^2$ через 28 дней (5).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В этой работе были использованы главным образом негранулированные мартеновские шлаки взятые из отвалов Лиепайского завода „Красный металлург“. Количество этих шлаков весьма значительно и достигает нескольких сот тысяч тонн.

Один образец шлаков был подвергнут частичной грануляции.

Состав шлаков согласно данным заводской лаборатории колеблется в следующих пределах (см. табл. 1).

Таблица 1

Химический состав шлаков завода „Красный металлург“ в вес. %

SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	FeO	Al_2O_3	MnO	P_2O_5	S
17,93	37,0	6,46	2,59	5,39	1,50	6,52	1,48	0,07
28,3	44,52	10,50	10,20	10,75	3,55	15,48	2,10	0,25

В данной работе был использован образец шлаков следующего химического состава (см. табл. 2).

Таблица 2

Химический состав образца мартеновских шлаков в вес. %

SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO	P_2O_5
28,3	37,0	9,50	9,40	6,20	7,90	1,5

Результаты химического анализа показывают, что данный образец шлаков принадлежит к основным шлакам с модулем основности $M_o = 1,35$ и модулем активности $M_A = 0,22$.

По ГОСТ'у 3476-52 эти шлаки непригодны для производства шлакопортландцемента из-за повышенного содержания $MnO > 5\%$.

Данные минералогического анализа показали, что в случае негранулированных шлаков преобладающим минералом является монтичеллит железистый — $CaO \cdot FeO \cdot SiO_2$ (до 60%), а для частично гранулированных — мервинит — $3 CaO \cdot MgO \cdot 2 SiO_2$ (до 50%). Количество стекловидной фазы в обоих случаях мало отличается (соответственно 25% и 30%).

Цементные минералы представлены в относительно небольших количествах от 5—10%.

Исходя из данных химического и минерального анализов можно утверждать, что подобные шлаки мало активны и могут быть использованы лишь применяя вибропомол.

Для определения пригодности данных шлаков для производства вяжущих веществ было изготовлено 11 различных масс (см. табл. 3).

Шлаки подготавливались следующим образом. Сначала куски шлака дробились до размера частиц $\varnothing 4-6$ мм, а затем в лабораторной шаровой мельнице размалывались до необходимой тонины помола. Во всех случаях помол проводился до полного прохождения сквозь сито № 021 (900 отв/см²).

Для некоторых масс (составы 4; 5; 8; 9 см. табл. 3) шлаки подвергались тонкому измельчению в лабораторной вибромельнице типа М-10.

Перед помолом в вибромельнице шлаки предварительно размалывались в шаровой мельнице до величины частиц $\varnothing 0,5$ мм. Загрузка мельницы материалом 3,1 кг.

Время помола 15 мин., амплитуда 2,1 мм, число колебаний 3000 в мин. В тех случаях, когда вибропомолу подвергались составы содержащие шлаки и известь, то известь предварительно смешивалась с песком из расчета 15% песка на содержание активной окиси кальция (состав 4 см. табл. 3) и затем смесь загружалась в вибромельницу.

Известь для данной работы была получена из Акмянского известняка, обжигалась в муфельной электрической печи при температуре 1050°C с выдержкой при данной температуре в течение 2 часов. После обжига известь измельчалась на бегунах до прохождения сквозь сито № 021.

Активность извести определенная по сахаратному методу составляла 89,0% CaO .

Образцы для физико-механических испытаний, за исключением составов содержащих известь, изготавливались согласно

Физико-механические свойства вяжущих на базе марганцевых шлаков

№№ и п.	Состав массы в % (по весу)	Остаток на сите № 0085 (%)	Удельная поверх- ность, см ² /г	Удельный вес, г/см ³	На- сыт- ной г/см ³	Вла- жность (%)	Равно- мерность измере- ния объема	Время схватывания		Сопротивление на разрыв, (кг/см ²)		Сопротивление на сжатие в кг/см ²		
								на- чало час. мин.	конеч. час. мин.	через 7 дней	через 28 дней	через 7 дней	через 28 дней	авто- пласт. обра- ботка
1	25% негранулированных шлаков + 75% вольского песка	7,5	2500	3,80	1090	4,8	Выдер- жал	Не опре- делялось		5,0	—	15,0	40,0	22,4
2	25% негранулированных шлаков + 75% вольского песка	12,0	2080	3,80	1100	4,7		4,0	9,0	11,0	28,0	—
3	22,5% негранул. шлаков + 2,5% гип- са + 75% песка	12,0	2070	3,78	1095	4,7		2,5	4,4	10,0	16,0	60,0
4	25% известково-песч. смесь (вибро- помол) + 75% песка	3,5	—	3,0	900	8,0		1,5	6,8	4,0	7,0	—
5	19,5% негранул. шлаков + 5,5% из- весть (вибропомол) + 75% песка	—	6000	—	—	6,5		2,8	8,0	12,4	30,0	—
6	25% портландцемента + 75% песка	10,5	4000	3,20	950	6,2	..	1-00	7-10	—	—	280	370	160
7	15% негранул. шлаков + 10% порт- ландцемента + 75% песка	7,5	3350	3,30	1000	4,9	..	2-00	8-50	10,0	—	80,0	123,0	60,0
8	25% гранулир. шлаков (вибропомол) + 75% песка	—	5500	3,80	1040	4,9	..	2-00	5-00	8,0	10,7	28,0	65,0	—
9	25% негранулир. шлаков (вибропо- мол) + 75% песка	—	5700	3,80	1040	4,9	..	6-00	14-00	7,0	9,6	15,0	45,0	—
10	22,8% гранул. шлаков + 1,3% CaO + + 0,2% CaCl ₂ + 75% песка	15,0	2000	3,80	1100	6,1	..	не опре- делялось		—	—	18,0	30,0	—
11	20% негранул. шлаков + 5% гипса + 75% песка	12,0	2070	3,78	1094	4,4		—	—	—	—	32,0

ГОСТ 310-41. В тех случаях, когда в состав массы входила негашенная известь (составы 4; 5; 10 см. табл. 3), то после перемешивания с водой масса подвергалась вылеживанию в течение двух часов для гашения, после чего формовались образцы.

Как показали предварительные исследования лучшим режимом твердения является хранение образцов во влажной атмосфере, поэтому для всех образцов применялся этот режим. Гидравлическому твердению подвергались лишь массы 6 и 7 содержащие портландцемент.

Часть образцов подвергалась автоклавной обработке под давлением 8 атмосфер в течение 8 часов.

Результаты физико-механических испытаний образцов сведены в таблицу 3. Как видно из данных таблицы 3 негранулированные мартеновские шлаки, добавленные к портландцементу, ведут себя как инертный наполнитель (составы 6 и 7 табл. 3).

Лучшие результаты показали образцы жесткой консистенции, изготовленные из частично гранулированных виброизмельченных шлаков (25% шлака + 75% песка) через 28 дней — сжатие около 65 кг/см^2 и образцы из негранулированных виброизмельченных шлаков (25% шлака + 75% песка) через 28 дней на сжатие до 45 кг/см^2 .

ВЫВОДЫ

Негранулированные мартеновские шлаки Лиепайского завода „Красный металлург“ при помоле в шаровой мельнице или в вибромельнице имеют, после хранения образцов жесткой консистенции (1:3) во влажной среде, сопротивление на сжатие через 28 дней около 40 кг/см^2 , без применения специальных добавок.

Механическая прочность образцов выше чем у соответствующих известково-песчаных масс, с применением вибропомола.

Полученное вяжущее может быть использовано для изготовления шлако-песчаных стеновых блоков малоэтажного строительства и для кладочных растворов.

Желательно данную работу продолжить в направлении исследования активности гранулированных мартеновских шлаков.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Тысский, Бюро технической литературы, МПСМ РСФСР (1947)
2. Л. С. Куроцапов, Сборник работ по местным строительным материалам, МПСМ РСФСР, Лен, упр. пром. стр. мат. (1946).
3. К. С. Кутателадзе, В. Н. Шапакидзе, Труды ин-та металла и горного дела АН Груз. ССР, 8, 231 (1956).
4. И. Л. Значко-Яворский, Цемент, 3, 17 (1951).
5. Л. В. Гуревич, Строительные материалы на базе вибропомола, ВНИИТИСМ, (1955).

Ю. Я. Эйдук

ЗАМЕДЛИТЕЛИ СРОКОВ СХВАТЫВАНИЯ НИЗКООБЖИГОВОГО ГИПСА

1. ВВЕДЕНИЕ И ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Обожженный гипс относится к материалам, находящим широкое применение во многих областях народного хозяйства. Главными его потребителями являются строительство и керамическая промышленность. Если раньше его применение ограничивалось лишь штукатурными работами, то в настоящее время из обожженного гипса изготавливается ряд изделий и конструктивных деталей, поступающих в готовом виде на стройку (1). По директивным указаниям Партии и Правительства использование гипса, как местного строительного материала, во многих районах нашей страны должно значительно увеличиться.

Кроме того строительный гипс впредь должен все больше и больше применяться не только в чистом виде, но и с разными добавками. По Ф. Графу и Ф. Раушу (2) эти вещества разделяются на следующие виды:

- 1) замедлители и ускорители,
- 2) сгустители,
- 3) вещества повышающие твердость,
- 4) вещества для получения пористых изделий,
- 5) вещества повышающие водостойкость,
- 6) вещества облегчающие расформировку,
- 7) красители,
- 8) вещества, улучшающие обжиг и ускоряющие помол,
- 9) заполнители и
- 10) разжижители.

Из всех этих добавок наибольшее значение имеют замедлители сроков схватывания гипса. Они были известны давно. Некоторые из них применялись уже в конце прошлого столетия (глицерин, желатин, клей, патока и др.), другие в XX веке (бура, сода, фосфаты, лимонная, уксусная и молочная кислоты и их натриевые соли и др.).(3-5). Кроме того были запатентованы продукты гидролиза белков и различных отходов животноводства.

В Германии, Англии и США стали изготавливаться в значительном количестве замедлители этого типа под названиями:

Polycosal, MB-Retarder, Canadian Retarder, Cafferata и т. д.

В мировой литературе имеются указания о свойствах различных замедлителей, но мало еще сравнительных данных об их активности при их воздействии на различным образом обезвоженные гипсы и влиянии этих добавок на физические свойства затвердевшего гипсового раствора.

По своему химическому составу замедлители подразделяются на органические, неорганические и комбинированные. Механизм действия замедлителей на обожженный гипс довольно сложен и еще недостаточно изучен.

П. П. Будников и другие исследователи⁽³⁻⁷⁾ полагают, что

1) некоторые высокомолекулярные органические соединения и др. вещества действуют как защитные коллоиды (клеи, белки, патока, продукты разложения белков, продукты гидролиза животноводческих отходов, танин, шереш и др.);

2) другие понижают растворимость полуводного гипса (глицерин, спирт, сахар, лимонная, уксусная, фосфорная, борная, молочная и др. кислоты и их соли, сода) следовательно понижают степень пересыщения, вызывающую кристаллизацию;

3) имеются также вещества, которые воздействуют на кристаллическую структуру гипса, изменяя ее, например, ацетат кальция, возможно также карбонат кальция и магния^(2, 3).

Академик П. А. Ребиндер дал общие теоритические основы действия замедлителей. Им установлена возможность управления свойствами различных дисперсных систем с помощью малых добавок активных веществ, образующих адсорбционные слои на поверхности раздела частиц дисперсной фазы и дисперсной среды^(8, 9). Адсорбционные слои замедляют рост зародышей кристаллов новообразований. Форма кристаллов под влиянием адсорбции резко изменяется.

Ю. М. Бутт указывает⁽¹¹⁾, что поверхностно-активные органические вещества, в особенности гидрофильные (ссб), являются пентизаторами, а также стабилизаторами, препятствующими агрегированию частиц при затворении вяжущих веществ водой. Это позволяет получать пластичную и удобоукладываемую массу при меньшем количестве воды. Введение таких поверхностно-активных веществ снижает водопотребность гипса (в/г) и тем самым повышает прочность гипсовых изделий.

Некоторые исследователи отмечают отсутствие промежуточной гелевой структуры⁽¹¹⁾. Увеличение вязкости твердеющего гипса объясняется коагуляцией частиц полугидрата в результате капиллярных сил притяжения. К аналогичному выводу пришли Я. Л. Забежинский, В. В. Ратинов и Т. И. Розенберг⁽¹¹⁾. Они

указывают на первостепенное значение процессов растворения при твердении гипса, т. е. отмечают, что процесс твердения гипса протекает, в основном, в результате растворения полуводного сульфата кальция и выкристаллизовывания дигидрата из пересыщенного раствора, а не гидратация полугидрата в твердой фазе.

Целесообразный выбор замедлителя зависит от его влияния на сроки схватывания гипса, механическую прочность, степень разжижения раствора, а также от его цвета и стоимости.

Замедлитель не должен снижать механическую прочность, не ухудшать цвет гипса, должен хорошо смачиваться и быть дешевым продуктом или же отходом промышленности.

Степень воздействия замедлителя сильно зависит также от условий хранения штукатурного гипса. Данные специалистов относительно изменения свойств штукатурного гипса при его хранении различны и даже противоречивы. Для разрешения некоторых спорных вопросов поэтому автором была проведена специальная работа⁽¹³⁾. В этой работе между прочим было показано как меняются свойства разных обожженных гипсов без и с замедлителем в зависимости от вида хранения. Оказалось, что для получения одного и того же эффекта замедления, к свежему гипсу необходимо добавить значительно большее количество замедлителя чем к тому же гипсу после вылеживания на воздухе, причем вязкость раствора увеличивается. Эти явления объясняются гидратацией растворимого ангидрита и адсорбцией на поверхности частиц полугидрата (около 1,5%) воды, вследствие чего трение между отдельными частицами уменьшается и масса становится более текучей. Выше указанное надо учесть при определении качества замедлителей.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изыскания лучших замедлителей для местной промышленности, выяснения оптимального способа производства сложных замедлителей, установления их активности и влияния на физические свойства затвердевших гипсовых растворов и др. вопросов была проведена большая экспериментальная работа с 1933 года.*

Сперва были проведены ориентировочные опыты для сравнения активности в литературе указанных замедлителей (см. табл. 1,2). При этом уточнена методика испытания замедлителей схватывания гипса^(16, 17) и дифференцированы сроки схватывания на следующие периоды:

* В работе принимали участие Бруниенекс, Браш, Рикардс и др.

- 1) время текучести (I)
- 2) начало схватывания (II)
- 3) время разравнивания (III)
- 4) конец схватывания (IV)
- 5) конец затвердения (V)

По этим периодам можно установить допустимые сроки отдельных операций при штукатурных работах.

От замедлителя штукатурного гипса требуется большое удлинение промежутка времени между временем текучести (литья — I) и концом схватывания (IV или V), обозначенное в дальнейшем соотв. d_1 и d . К замедлителям для формовочного гипса предъявляются другие требования. Кроме „ d “ следует пользоваться еще и величиной $K = \frac{d}{\text{время литья}}$. У хороших штукатурных гипсов величина d большая, а $K \geq 1$, а у формовочных гипсов величины d и K должны быть небольшими.

Как видно из таблиц (1, 2) из неорганических соединений хорошими замедлителями являются только немногие вещества, например $(NH_4)_2 CO_3$, $Na_2 B_4 O_7$, $Ca (CH_3 COO)_2$ фосфаты натрия, калия, а особенно дифосфат аммония. Из этих веществ наилучшим можно считать последний. Его воздействие японскими исследователями⁽¹⁸⁾ объясняется следующим образом: полугидрат сперва образует с добавкой фосфата кальция тонкую пленку на поверхности гипсового зернышка. Эта пленка замедляет доступ воды и этим запаздывается гидратация полугидрата — следовательно и схватывание. Дифосфат аммония активный замедлитель схватывания гипса дешев и легко доступен. Так 0,2% этого вещества значительно замедляет сроки схватывания гипса (см. табл. 1) причем механическая прочность гипса заметно не снижается, как это часто наблюдается при добавлении многих других вышеупомянутых веществ, например, соды. Надо отметить, что замедлители как правило почти всегда уменьшают прочность гипса при одинаковом в/г факторе, только степень снижения прочности у разных замедлителей разная (2 табл.).

Особенной активностью отличаются некоторые органические кислоты и их соли, например, яблочная и лимонная кислоты (табл. 1, 2). Введение даже несколько сотых процента этих веществ значительно удлиняет время схватывания обожженного гипса, однако практически эти замедлители не применимы из-за высокой стоимости. Для практических целей наиболее пригодными замедлителями схватывания штукатурного гипса оказались искусственные препараты, изготовляемые из животного сырья, (клея, казеина — препарат № 1, рогов, копыт, шерсти животных и т. д., а также из растительных органических веществ, содержа-

Таблица 1

Влияние различных веществ на время текучести штукатурного гипса
(122 г гипса № 2 + 100 г вода).

Вещество	Количество вещества в % (от веса гипса)	Время текучести в мин.	Количество вещества в % (от веса гипса)	Время текучести в мин.	Количество вещества в % (от веса гипса)	Время текучести в мин.
Гипс № 2 без добавок . . .	—	5,0				
Обожженный магнезит . . .	5,0	4,0				
Обожженный доломит . . .	3,0	5,0				
CaO	1,0	5,0	3,0	6,0		
Суперфосфат	2,0	7,0	5,0	8,5		
Na ₂ CO ₃ + CaO	0,2+1,0	7,0				
Na ₂ CO ₃	0,5	8,5	1,0	9,0		
Na ₂ B ₄ O ₇	0,5	5,4	1,0	23,5		
Na ₂ B ₄ O ₇ + Na ₂ HPO ₄	0,5—0,5	8,0				
NaH ₂ PO ₄	1,0	11,5				
Na ₃ PO ₄	0,5	9,5	1,0	12,0		
Ca(CH ₃ COO) ₂	0,5	11,5				
H ₃ PO ₄	0,2	6,0				
Казеинат кальция	0,5	12,5				
Винная кислота	0,05	5—5,5	0,1	6,5		
Препарат № 1	0,1	11,0				
(NH ₄) ₂ CO ₃	0,2	13,5	—	—	0,5	17,5
K ₃ PO ₄	—	—	—	—	0,5	25,0
(NH ₄) ₂ HPO ₄	0,1	7,0	0,2	11,5	0,5	30,0
Лимонная кислота	0,025	7,0	0,05	9,5	0,1	32,0
Лимоннокислый аммоний	0,03	7,0	—	—	0,1	29—34
Яблочная кислота	0,025	10,5—11,0	0,05	23—24	—	—

щих белки и углеводы, при их обработке Ca(OH)₂, смесью извести и соды или NaOH, KOH (14, 15).

Предпочтение следует отдавать белковым веществам.

Получаемые таким образом препараты легко изготавливаемы из местного сырья, дешевы, активны, притом их можно добавлять к горячему гипсу. Многие из замедлителей, особенно содержащие значительное количество кальция, не ухудшают механической прочности гипса. Из замедлителей такого типа в нашей стране широкой известностью пользуется замедлитель схватывания гипса „БС“, предложенный и разработанный в лаборатории строительных материалов ЦНИПС кандидатами технических наук Булы-

Таблица 2

Влияние различных замедлителей на механическую прочность гипсов
(125: 100)

№.№ ж. п.	Замедлитель	Количество замедлителя в %	Время теку- щести в мин.	Проч- ность на раз- рыв через 7 дней в кг/см ²
1	Штукатурный гипс без замедлителя	0	4	15
2	Лимонная кислота	0,044	10	13
3	„ „ „	0,088	32	12
4	Винная кислота	0,088	8	20
5	„ „ „	0,222	17	13
6	Костяной клей	0,400	12	17
7	Na ₃ PO ₄	0,880	13	4,5
8	Na ₂ CO ₃	1,780	7	3
9	Na ₃ PO ₄	0,5	7,5—8,0	14,0*
10	(NH) ₂ HPO ₄	0,2	11,0—12,0	15,5
11	Лимонная кислота	0,025	7,5	15,0
12	Казеинат кальция	0,5	11,5	18,5
13	Препарат № 1	0,1	11,0	18,0

чевым Г. Г. и Синявиным М. П. (19, 20). Этот замедлитель как известно, впоследствии был предложен как пластификатор для растворов и бетонов.

Для получения сравнимых данных были изготовлены различные препараты как при обыкновенном, так и повышенном давлении (14, 15)

Автором полученные данные представлены в таблицах 3—5. Из данных таблицы 3 видно, что влияние замедлителей схватывания на различные строительные гипсы с различным модификационным и гранулометрическим составом (15) разное.

Наиболее чувствительным к действию замедлителей является гипс варочных котлов, т. е. более крупный гипс что и теоритически можно было ожидать, а наименее — гипс обожженный во взвешенном состоянии. Последний под действием замедлителей разжижается более чем гипс, полученный в варочных котлах. Наибольшее разжижающее действие оказывает лимонная кислота, (NH)₂HPO₄, сульфитно-целлюлозный щелок, затем по степени разжижения следуют сульфитно-спиртовая барда, отвары сена и клевера.

Нагревая вещества, содержащие белки, в автоклаве при повышенном давлении в присутствии растворов щелочей, можно

* Тесто: 140 г гипса № 2 + 100 г H₂O.

Таблица 3

Влияние различных замедлителей на свойства гипсов, обожженных во взвешенном состоянии и в варочных котлах

№№ п. п.	Материал + замедлитель	В/г в %	Распад- вание	Токущсть Ø в см.	Сроки схватывания в минутах				d 1 мин.
					I	II	III	IV	
I	а) Штукатурный гипс, обожженный во взвешенном состоянии	69,5*	—	3,6	—	2,5	—	4	4,5
		100,0	—	10,0	2,0	4	5	6,5	
		80,0	—	4,6	2	3	4	4,5	
		60,0	—	2,3	1,5	2	3	4	
		40,0	—	—	1	1,5	2	2,5	
	б) Гипс + 0,1% лимон- ной кислоты	100,0	+	12,7	26	30	30,5	31	2
		80,0	+	11,0	25	31	31,5	32,5	7
		60,0	—	7,5	24,5	29	30	31	6,5
		40,0	—	2,7	14,0	17	24	25	11
	в) Гипс + 0,1% (NH ₄) ₂ HPO ₄	100,0	+	12,2	5	8,5	14	23,5	18,5
		80,0	—	10,5	3,5	5,5	9,5	13	9,5
	г) Гипс + 0,1% (NH ₄) ₂ HPO ₄	100,0	+	12,4	32,0	38,0	40,0	44	8
		80,0	+	11,0	20,0	22,0	28	33	13
	д) Гипс + 1,0% барды (ССБ)	100,0	—	11,5	4,5	7	7,5	12,5	8
		80,0	—	11,3	4,5	7	9	10	5,5
		60,0	—	7,8	3,5	4,5	9	10	4,5
	е) Гипс + 5,0% барды (ССЛ)	100,0	+	11,8	13,5	18,5	23	28,5	15
		80,0	+	11,5	11	16,5	19	20	9
		60,0	—	9,3	10	10	17	19,5	9,5
	ж) Гипс + 1,0% сульфит- но-целлюлозного щело- ка	100,0	+	12,5	9	11	13	15,5	6,5
		80,0	—	11,4	6,5	9	10	12	5,5
60,0		—	8,2	4	8	8,5	10	6	
з) Гипс + 4,0% сульфит- но-целлюлозного щело- ка	80,0	—	9,3	15	19	20	21	6	
	60,0	—	7,8	11,5	14	17	17,5		
и) Гипс + отвар клевера (клевер + 1,0% NaOH водный раствор)	100,0	+	9,6	120	—	—	—	5	
	80,0	+	9,1	65	67	68,5	70		
к) Гипс + отвар клевера (клевер + 1% NaOH водный раствор раз- бавл. 1:3)	100,0	+	11,6	20	22	25	30	10	
	80,0	+	10,2	12	14	16	18	6	

* по ГОСТ 125—41

№№ п. п.	Материал + замедлитель	В/г в %	Распад- вание	Температура в °С	Сроки схватывания в минутах				в 1 мин.
					I	II	III	IV	
	л) Гипс + 1% патоки	100,0	+	13,0	9	12	14	27	18
		80,0	+	11,6	8,5	10	11,5	14	5,5
		60,0	—	7,9	7,5	8	10	12,5	5
	м) Гипс + 5% патоки	80,0	+	10,4	38	41	43	44	9
		60,0	—	8,0	32,5	35	36,5	41,5	9
	х) Гипс + 0,5% патоки + фосфат аммония (1: 1)	80,0	+	11,2	20	38,5	47,5	52	32
		60,0	—	7,5	16	23	27	31	15
	о) Гипс + 1% патоки + фосфат аммония (1: 1)	80,0	+	10,9	30	42	46,5	62	32
		60,0	—	6,9	29	34	36	47	18
2	п) Гипс + 1% концент- рата сульфитноцеллю- лозного щелока + Ca(OH) ₂ (1: 1)	80,0	+	12,1	23	26	27	30	7
		60,0	—	8,2	20	24	27	27,5	7,5
	а) Гипс обожженный в варочных котлах	61,5*	—	3,5	—	8	—	13	
		100,0	—	10,6	7,5	12	16	19	11,5
		80,0	—	7,1	7	11	14	17	10
		60,0	—	3,3	5	8	10	12	7
	б) Гипс + 0,1% лимон- ной кислоты	80,0	—	9,3	75,0	76,5	77	79	4
	Гипс + 0,1% лимон- ной кислоты	60,0	—	4,3	54	71	72	73	19
	в) Гипс + 0,1% (NH ₄) ₂ HPO ₄	80,0	—	8,5	9,5	11,5	15	18	8,5
	Гипс + 1% (NH ₄) ₂ HPO ₄	60,0	—	4,5	7	9	12,5	14	7
	г) Гипс + 1% (NH ₄) ₂ HPO ₄	80,0	—	9,5	35,5	39	39,5	40	4,5
	Гипс + 1% (NH ₄) ₂ HPO ₄	80,0	—	9,5	35,5	39	39,5	40	4,5
	д) Гипс + 1% барды (ССБ)	80,0	+	9,4	9	12,5	15,5	17	8
		60,0	—	5,1	8	11	15,5	17	9
	е) Гипс + 5% барды (ССБ)	80,0	+	10,0	26	35	38	41	15
		60,0	—	6,0	21,5	29	36,5	40	18,5
	ж) Гипс + 1% сульфит- но-целлюлозного щело- ка	80,0	—	9,7	13	20	—	22	9
		60,0	—	4,8	10	11,5	15	17	7
	з) Гипс + 4% сульфит- но-целлюлозного щело- ка	80,0	—	10,3	32	38	43	46	14
		60,0	—	5,7	28	34,5	36,5	40,5	12,5

* по ГОСТ 125—41

№№ п. п.	Материал + замедлитель	В/г в %	Распаи- вание	Текучесть Ø в см.	Сроки схватывания в минутах				d 1 мин.
					I	II	III	IV	
и) Гипс + 1% патоки		80,0	—	7,5	21	26	29,5	30	9
		60,0	—	3,8	18,5	22	25	25	8,5
к) Гипс + 0,1% патоки + +(NH ₄) ₂ HPO ₄ (1:1)		80,0	—	6,0	13,5	19	23	24	10,5
		60,0	—	3,4	9,5	14,5	19	21	11,5
л) Гипс + 0,5% патоки + +(NH ₄) ₂ HPO ₄ (1:1)		80,0	+	8,6	47	58	60	63,5	16,5
		60,0	—	4,2	32,5	37,5	44	46	13,5

получить весьма активные замедлители. Активность этих продуктов значительно превосходит активность замедлителей, изготовленных при варке в обычных условиях (табл. 4).

Оказалось, что активность полученных замедлителей сильно зависит от сырья, состава, а также режима их изготовления. Для ряда сырья нами установлены оптимальные режимы и степень разложения органического вещества. Для получения качественного продукта установленный оптимальный режим должен всегда строго соблюдаться⁽²¹⁾. Так, например, хотя режим изготовления Аутока 1а и 1б мало отличается, но активность полученных замедлителей отличается значительно (табл. 4, 5).

При применении только извести в качестве воздействующего агента на органическое вещество получают негигроскопические вещества, особенно из рогов. Из щелочей лучше всего действует NaOH, его оптимальное количество 20% от органического вещества. Таким образом можно получить более активные продукты, чем применяя только известь. Самый активный из нами полученных продуктов, это — 26 Rk, начало схватывания которого с 0,1%—58 минут.

Добавка гидратной извести к продукту гидролиза рогов часто улучшает его активность, но способствует старению замедлителя (снижению активности); так у 26 Ra после добавки Ca (OH)₂ заметно увеличивается активность (табл. 4).

При хранении жидкого замедлителя без добавки извести в закрытом сосуде старение не наблюдается.

В качестве замедлителя была испытана также патока, полученная с местного сахарного завода, и комбинированные замедлители, изготовленные сочетанием нескольких замедлителей. Комбинированные замедлители по своим свойствам часто превосходят каждый из замедлителей, взятый в отдельности. Весьма хорошим оказался комбинированный замедлитель, составлен

Активность различных местных и зарубежных замедлителей (с гипсом А₂ 125/100)

№№ п. п.	Обозначения замедлителей	Концентрация в %	Состав	Режим приготовления	Сроки схватывания в минутах					d	К	Точность в мм	Скорость распространения через 7 див. в %	Точность по Баронде при 7 див.	Смазываемость	Гигроскопичность	
					I	II	III	IV	V								
1	Без замедлителя				3 ⁴⁰	7 ²⁰	8 ¹¹	10	11 ²⁰	14 ⁵	2,07	42	16	1,5			
2	Канцлерский	0,1	СаО 44,8% Na ₂ O 0,5% Орг. в. 54,7%		5 ²⁰	11 ¹⁵	12 ¹⁰	16 ²⁰									
3	Английский (МБ)	0,1			6	18	11 ⁴⁰	16 ⁴⁴					58				
4	„ (Кафферата)	0,1			8 ²⁵			16 ¹⁸									
5	„	0,2			32	38	38 ⁴⁴	41 ³⁰	44	12	0,37	72	12	1,25	ср.		
6	Американский	0,1			8	14	16 ¹⁰	19									
7	Немецкий („Polycosal“) твердый	0,25			5	9 ¹⁵	10 ¹⁰	12 ⁴⁴	13 ⁴⁵				58				
8	Лигиновая кислота	0,1			20	27 ¹⁰	28	29	30								
9	Танин	0,1			6 ²⁰	12 ¹⁰	13	15	17				63				
10	Животный клей	0,2			21 ¹⁵	26 ¹⁵	26 ²⁰	28 ¹⁰	30 ³⁰								
11	N ₂ РС ₄ · 12H ₂ O	0,5			49	50 ¹⁰	51	52 ¹⁵	53 ¹⁵								
12	„Кавказ“	0,1		{ 50% казеин + +50% Са(ОН) ₂	180°	10 ²⁰	15 ⁴⁵	16 ¹⁰	25	32							
13	„	0,2				10 ²⁰	26	33 ¹⁰	57	34 ⁰							
14	Автоклав 1а (одна партия)	0,1		{ 83% казеин + +17% Са(ОН) ₂	160°, 20 мин. в автокл.	22	28	29 ¹⁵	32	34 ⁰	12 ¹⁰	0,57	68	13	1,2		
15	„ 1б (другая партия)	0,1				18	27	23	34								
16	RN ₄	0,1		{ 5 ч. рога + 3 ч. Са(ОН) ₂ + 0,5 ч. NaOH + 20 ч. НО	180° 30 мин. в автоклаве	10 ²⁰	14 ³⁰	17 ⁴⁵	20								
17	26 Ва	0,2		{ 80% рога 20% NaOH	180° 15 мин. в автокл.	50	52	53	54	57	7	0,14	65	11	1,2		
18	„ +100% Са(ОН) ₂	0,1*		„ +100% Са(ОН) ₂	„	27,5	30	31	33	38	10,5			16,3		слаб.	
19	26 Вк жидк.	0,1		{ 80% рога 20% NaOH	120° 1 час в автокл.	30,5	34 ¹⁵	35 ¹⁵	37 ¹⁵	41 ¹⁵	11,25						
20	„ +100% Са(ОН) ₂	0,1*		„ +100% Са(ОН) ₂	„	54	58	59	59,5	52	8						тигр.
21	BC	0,5	{ 1 ч. клея + 3 ч. 16% KOH + 6 ч. Са(ОН) ₂ ;	„	41,5	43,25	44,5	46	50,5	9							
22	„	0,1*			19	22	26	27	8								
23	„	0,1			29	30	10	11	12	7	1,7	44					

* в пересчете на органическую массу.

** добавка Са(ОН)₂ после варки.

№№ п. п.	Обозначение замедлителя	Количество %	Состав	Режим наготов- ления	Удлинение времени тунечности (I) и начала схватывания (II) в минутах			
					натуральный вид		Пересчет на орг. вещ-во в смеси 0,1%	
					I	II	I	II
1	Лимонная кислота	0,1			16,25	20	16,25	20
2	Танин	0,1			2,75	5	2,75	5
		0,2			17,5	18,75	8,75	9,4
3	Животный клей	0,5			45	43	9	8,6
4	„Кавказ“	0,1			3	5	6	10
		0,2			29	32	29	32
5	Английский	0,1			2,25	2,5	4,5*	5,0*
		0,2			58	59	58*	59*
6	Американский	0,1			5	6,5	10*	13*
7	№ 5	0,1	{ 80% казеина + 20 Ca(OH) ₂	160°30 мин.	17,25	19,5	21,5*	24,4*
8	Лутока 1—1 партия	0,1			6	7	7,5*	9,8*
	„ 1—2 „	0,1			14,5	19,5	18*	22*
		0,1**			27,7	35,75	34*	41*
9	2 К	0,1	{ +50% казеина +40% извести 10% соды	10 атм. 30 мин.	35	35	70*	70*
10	PN-6	0,1	{ 59% рога +35% извести 6% NaOH	182° 30 мин.	8	10	12*	16,5*
11	1R5	0,2	{ 50% рогов +50% извести	140° 15 мин.	48	52	48	52
12	6R6	0,2	{ 40% рогов +60% извести	„	100	98	125	120
13	БС	0,1			3,75	1,5	27*	12*
		0,5			17,0	17,0	27,0	27,0

* Принимается прямая пропорциональность.

** Применяется гипс с более длительными сроками схватывания.

ный из смеси патоки и фосфорнокислого аммония в отношении 1:1. Кроме того пригодный комбинированный замедлитель получается при смешивании сульфитно-целлюлозного щелока с CaO .

Активность хороших замедлителей возрастает пропорционально их количеству, но не у всех в одинаковой степени. Однако удлинение начала схватывания пропорционально количеству замедлителя происходит только до определенного предела (см. рис. 1).

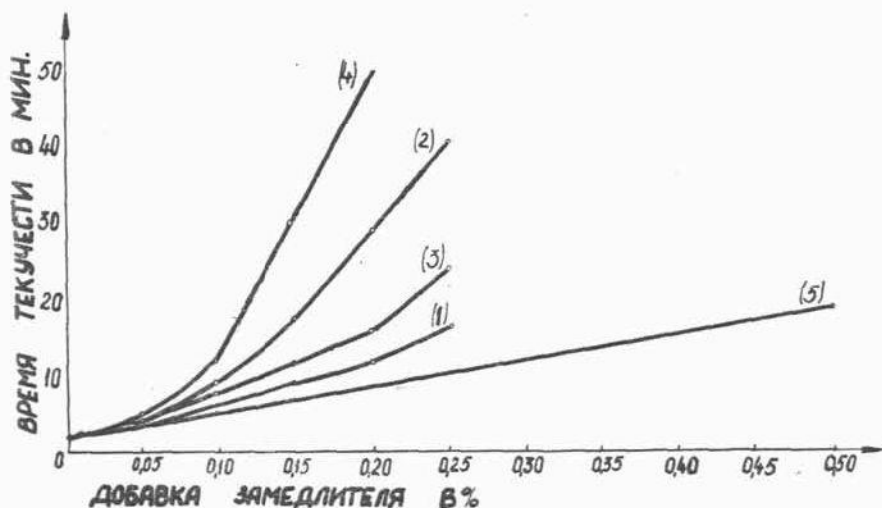


Рис. 1. Замедляющие свойства замедлителей в зависимости от концентрации

Обозначения: 1 — Кавказ, 2 — RN_1 , 3 — Нафферата, 4 — 26Ra, 5 — БС.

Активность замедлителя также зависит от соотношения гипсовода. В жидких растворах активность замедлителя значительно больше чем в густых (табл. 3).

Для лучшего сравнения качества замедлителей на базе органических веществ, пересчитана их активность на процентное содержание органического вещества в сырьевой смеси. (табл. 5).

При сравнении изготовленных нами лучших замедлителей с немецкими, английскими и американскими замедлителями (ретардерами) оказалось, что полученные нами замедлители по качеству не уступают заграничным (табл. 4, 5). Из табл. 5 видно, что органические вещества хуже используются при варке замедлителей при обыкновенном, чем при повышенном давлении.

Для получения хороших результатов при применении замедлителей скорости схватывания гипса необходимо требовать от заводов изготовителей более подробных данных (напр.: гигроскопичность, смачиваемость, рН, тонкость помола, активность, разжижающие свойства, влияние на механическую прочность гипса и др.) о свойствах этих замедлителей.

Так как с разными гипсами замедлители дают разные результаты, то для проверки замедлителей следовало бы предвидеть в качестве эталона „нормальный гипс“, изготовляемый в строго определенных условиях (напр. в варочных котлах) с минимальным содержанием двугидрата и растворимого ангидрита и определенного гранулометрического состава.

ВЫВОДЫ

1. Замедлители сроков схватывания обожженного гипса недостаточно исследованы, вследствие этого была проведена работа с целью частичного восполнения существующих пробелов в этой области.

2. Уточнена методика исследования замедлителей и ряд известных замедлителей сравнен между собою и таким образом выявлены лучшие замедлители. Из неорганических веществ это $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, из органических: яблочная, лимонная кислоты, а также продукты гидролиза щелочами животного и растительного сырья.

3. Уточнены факторы, влияющие на свойства органических замедлителей при их изготовлении при нормальном и повышенном давлениях, в автоклавах. Более активные продукты образуются при повышенном давлении.

4. Лучшие из полученных замедлителей по своему качеству превосходят исследованные зарубежные замедлители.

5. Исследования замедлителей следует продолжать с целью выяснения физико-химических процессов при схватывании и структуры затвердевшего продукта и других вопросов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Д. Копелянский и С. С. Печуро, Госуд. изд. лит. по стронт. и архитектура, М.-Л., 1952.
2. F. Graf und F. Rausch, Zement-Kalk-Gips, 1951, Nr. 5, 117—123.
3. П. П. Будников, Гипс, его исследование и применение, Строиздат, Наркомстроя, М.-Л., 1943.
4. F. C. Welch, Journ. of the American Ceram. Soc. 6, 1197—1207 (1923).
5. W. C. Riddell, Rock Products 57, 109, 113, 117 (1954).
6. П. П. Будников и Ю. М. Бутт, ДАН СССР 56, 503—505 (1947).

7. П. А. Ребиндер и др., Сб. исследования в области поверхностных явлений, ОНТИ, (1936).
8. П. А. Ребиндер, Д. А. Шрейнер, К. Ф. Жигач, Понизители твердости в бурении, Изд. АН СССР, 1944.
9. Ю. М. Бутт и Т. М. Беркович, Вяжущие вещества с поверхностно-активными добавками, Промстройиздат, М., 1953.
10. G. Vecheher, H. Fiedler, Silikattechnik 1955, 292—295.
11. Я. Л. Забежинский, В. Б. Ратинови и Т. И. Розенберг, ДАН СССР, 108, 1137—1139 (1956).
12. J. Eiduks un E. Birznieše, Apdedzināto ģipša īpašību maiņa ilgākā uzglabāšanā dažādos apstākļos, Latv. PSR ZA Ģeoloģijas un ģeogr. inst. raksti 1947, 265—266.
13. J. Eiduks un N. Brakšs, Par apdedzināta ģipša saistišanās palēninātājiem, LVU zin. raksti V-Ķīmijas zinātnes, Rīgā, 1952, 161—198.
14. Ю. Эйдук, А. Вайвадс, Б. Гофман и Я. Озолинш, Исследование некоторых замедлителей на сроки схватывания штукатурного гипса, Вестник Академии наук Латв. ССР, 1949, № 12 (29), 99—114.
15. J. Eiduks, A. Vaiivads, A. Apīnis un B. Hofmanis, Pētījumi par ģipšakmens lauztuvju atkritumu iežu izmantošanu javu saistvielā ražošanai, Ķīmijas inst. zin. raksti, Rīgā, 1950.
16. А. Я. Вайвад, Ю. Я. Эйдук и Б. Э. Гофман, Вяжущие вещества из отходов гипсовых карьеров, Изд. Акад. Наук Латв. ССР, Рига, 1953.
17. Tonindustrie Zeitung 1952, Nr 23/24, 373.
18. Временные указания по производству и применению замедлителя схватывания гипса Б. С. Стройиздат, М., 1950.
19. Г. Г. Булычев, Смешанные гипсы, Госуд. изд. мин. по строит. и архитектуре, Москва, 1952, 78—82.
20. Ю. Эйдук, Влияние сырья и условий термической обработки на активность замедлителей схватывания гипса, отчет лаборатории технологии силикатов Латв. Гос. Университета, Рига, 1939.

О. С. Максимова

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ШАМОТНОГО ОГНЕУПОРА С ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ СТЕКЛОМАССОЙ

Исследованию контактного слоя между шамотным огнеупором и стекломассой посвящены работы Д. С. Белянкина, В. В. Лапина и др. (1, 2). Им обнаружено, что при длительном (в течение нескольких месяцев) воздействии стекломассы на шамотный огнеупор, на поверхности последнего образуется так называемый фарфоровидный слой, который в некоторой степени как бы препятствует дальнейшему разъеданию огнеупора. В этом слое хорошо развиты кристаллы муллита, в отдельных случаях наблюдались нефелин и корунд.

Настоящая работа имела своей целью исследовать контактную зону, образованную в результате взаимодействия заглушенного фтористого стекла с шамотным огнеупором в течение сравнительно короткого промежутка времени (две недели), при температуре 1360—1380°C. В качестве шамотного стеклоприпаса, применялись шамотные изделия, полученные пластическим способом на рижском заводе „Коммунар“. В таблице I приведены химические составы шамота и молочного фтористого стекла.

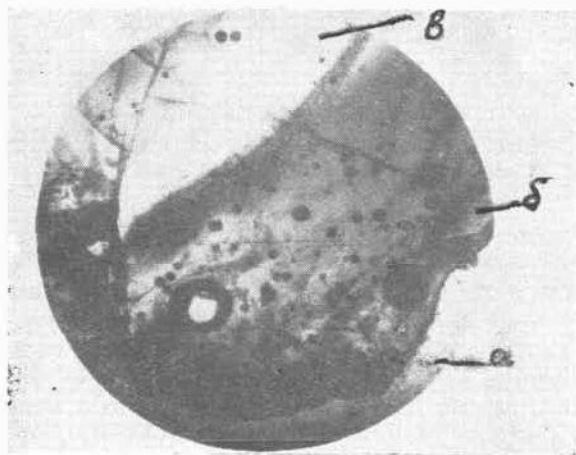
Т а б л и ц а 1

Химический состав стекла и шамота на весовых %

Наименование	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	F	TiO ₂	п. п. п.
Фтористое стекло . .	66,6	7,0	18,0	0,2	2,2	—	6	—	—
Шамотный стеклоприпас	57,6	33,7	2,0	1,9	1,6	2,3	—	0,5	0,4

В результате взаимодействия расплавленной стекломассы с шамотом, изменяется химический состав стекла, прилегающего к огнеупору. Наблюдалось четкое разделение стекломассы на три слоя. Слой стекломассы, непосредственно прилегающий к ша-

моту, имеет коричневый цвет (см. рис. 1). За ним расположен слой бесцветного прозрачного стекла, пронизанного тонкими прослойками коричневой стекломассы (см. рис. 2). Общая толщина



Р и с. 1 — Взаимодействие фтористого стекла с шамотом: а — шамот, б — коричневая стекломасса, в — прозрачная стекломасса. х 50



Р и с. 2 — Прозрачный слой стекломассы с прослойками коричневого стекла, х 50.

коричневой и прозрачной стекломассы колеблется в пределах 2—5 мм. За прозрачным слоем следует глушное стекло, сливающаяся с основной стекломассой.

Из всех трех слоев была взята средняя проба для химического анализа, результаты которого приведены в таблице 2.

Таблица 2

Средний химический состав стекломассы в весовых %

Слой стекломассы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	F
Коричневый слой	74,9	11,9	7,7	2,1	2,2	1,2
Прозрачный слой	73,0	7,0	16,0	2,1	0,2	1,7
Глушенный слой	70,0	5,2	17,0	1,9	0,2	5,7

Как видно из таблицы 2, количество фтора в стекломассе уменьшается по направлению к шамоту. Содержание Na₂O также уменьшается, так как стекло более богато щелочами, чем огнеупор. Наибольшее содержание Al₂O₃ и Fe₂O₃ находится в стекломассе, находящейся в контакте с шамотом, что объясняется частичным переходом Al₂O₃ и Fe₂O₃ в стекло из огнеупора (3).

Большое содержание Fe₂O₃ в контактином слое, часто является причиной брака, так как может закрасить стекломассу. Уменьшение содержания Fe₂O₃ в шамоте и уплотнение черепка значительно уменьшают это явление.

Кроме того в пяти точках каждого слоя стекломассы были определены показатели светопреломления. Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3

Показатели светопреломления стекломассы

№№ образцов	Коричневый слой	Прозрачный слой	Глушенный слой
1	1,507	1,489	1,472
2	1,513	1,486	1,477
3	1,510	1,483	1,477
4	1,507	1,484	1,480
5	1,510	1,489	1,478
N среднее	1,509	1,486	1,477

Колебания светопреломления в каждом отдельном слое стекломассы свидетельствуют о некотором различии в химическом составе.

Повышение светопреломления по направлению к шамоту обусловлено уменьшением содержания фтора и увеличением содержания окислов железа.

Хорошо развитого фарфоровидного слоя, описанного Д. С. Белянкиным (1, 3), в исследованных образцах не было обнаружено.

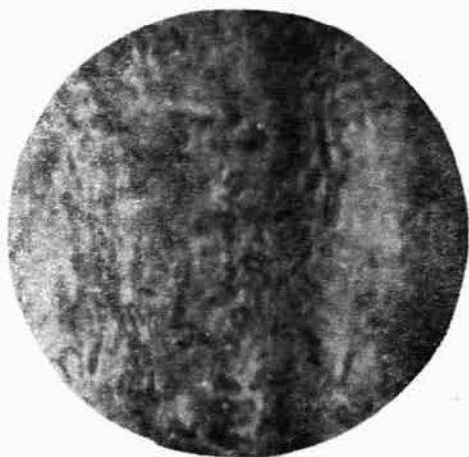
Это можно объяснить коротким периодом взаимодействия шамотного огнеупора со стекломассой.

В контактной зоне исследуемого образца наблюдался разъеденный слой шамота, пропитанного стекломассой (см. рис. 3).



Р и с. 3 — Разъеденный слой шамота на контакте фтористого стекла и шамота, $\times 50$.

На рис. 4 показан контактный слой при увеличении $\times 340$. Отчетливо видны пластинки корунда и иголки муллита. Также хорошо видна зона растворения шамота в стекломассе.



Р и с. 4 — Контактная зона с пластинками корунда и иголками муллита. Без анализатора, $\times 1040$.

ВЫВОДЫ

1. При непродолжительном (двухнедельном) взаимодействии глушеного фтористого стекла с шамотным огнеупором в контактной зоне наблюдаются отчетливо разделенные три слоя стекломассы: коричневый, прозрачный и глушенный.

2. Содержание фтора в стекле уменьшается по мере приближения к огнеупору.

3) В контактном слое между фтористым стеклом и шамотным огнеупором, после двухнедельного взаимодействия при температуре 1360 — 1380 С, наблюдались кристаллы муллита и корунда. Хорошо развитый фарфоровидный слой не наблюдался.

4. Исследованный шамот, обладает рыхлой структурой, поэтому подвергается сильному разъеданию фтористым стеклом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. С. Белянкин, Избранные труды, 1, изд. АН СССР, М., 1956, 491.
2. Н. В. Соломин, Н. М. Галдина, В. В. Лапин, Огнеупоры, 6, 268—273 (1956).
3. Д. С. Белянкин, Б. В. Иванов, В. В. Лапин, Петрография технического камня, изд. АН СССР, М., 1952, 531.

Э. Ж. Фрейденфельд, А. А. Анцимус

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОСТАВОВ СИСТЕМЫ CaO—BaO—TiO_2

В последнее время в технике нашли широкое применение сегнетоэлектрики, среди которых большее значение имеет титанат бария. В связи с тем, что чистый метатитанат бария в виде поликристаллического материала обнаруживает большие диэлектрические потери и технология изготовления его требует очень высоких температур, обычно используют материалы более сложных составов.

Соответствующие компоненты подбираются таким образом, чтобы синтезированные продукты соответствовали по своей кристаллической структуре перовскиту, что обычно изображают формулой $\text{A}^2+\text{B}^4+\text{O}_3$ (1, 2, 3).

Элементарная ячейка структуры типа перовскита представлена на рис. 1.

Нормальная структура типа перовскита образуется в том случае, если удовлетворяется следующее равенство:

$$R_A + R_O = t\sqrt{2}(R_B + R_O), \text{ где}$$

R_A, R_B, R_O — соответствующие ионные радиусы:

t — толярентный фактор, который изменяется в пределах от 0,8 до 1,0.

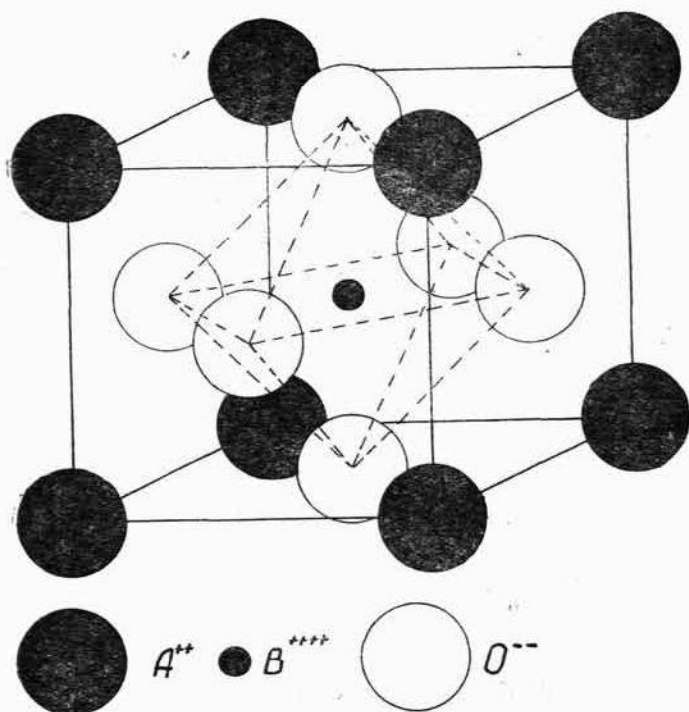
Комбинируя в различных вариантах составы можно получить ряд материалов с самыми разнообразными свойствами.

Так, например, поликристаллические материалы типа перовскита, применяются для изготовления субминиатюрных конденсаторов, регуляторов и измерителей теплоты, пьезоэлектрических генераторов ультразвука, чувствительных элементов адаптеров, микрофонных вкладышей, измерителей давления, виброметров и др.

К группе материалов типа перовскита относятся также твердые растворы титанатов кальция и бария (4), которые по сих пор мало изучены. Если бинарная система двух метатитанатов

$BaTiO_3 - CaTiO_3$ исследовалась (5), то трехкомпонентная система $CaO - BaO - TiO_2$ требует более детального изучения.

Принимая во внимание, что составы, синтезированные из отдельных окислов, проявляют большую диэлектрическую прони-



Р и с 1. Элементарная ячейка структуры типа перовскита.

цаемость, чем составы изготовленные из предварительно синтезированных метатитанатов (6,7) в данной работе синтез проводился исключительно из окислов, причем для всех составов определялись важнейшие физико-химические свойства.

МЕТОДИКА РАБОТЫ

Для синтеза составов использовался карбонат бария марки „ЧДА“, карбонат кальция марки „ХЧ“ и двуокись титана марки „Ч“.

В связи с тем, что от технологических факторов в значительной степени зависят диэлектрические характеристики, то при подготовке материалов и синтезе соблюдалась возможная точ-

Таблица 1

Диэлектрические и керамические свойства составов системы
CaO — BaO — TiO₂

Обозначение	Расчетн. состав в мол. %			Макс. темп. обжига °С	Линейная усадка в %	Водопоглощение в %	Объемный вес г/см ³	Диэл. прониц. при f = 1,5 мгц	Диэл. потери при f = 1,5 мгц	Температ. Юри °С
	TiO ₂	BaO	CaO							
D ₆	50	50	—	1400	1,3	3,5	4,35	1010	115	-20, +15, +129
D ₁	50	40	10	1400	2,3	7,5	4,04	466	148	-34, +134
D ₃	50	30	20	1400	4,1	6,5	3,99	407	133	+119
D _{2,3}	50	20	30	1200	7,2	0,8	3,69	107	108	+130
D ₂	50	20	30	1400	4,1	8,2	3,45	241	89	+130
D ₄	50	10	40	1400	3,7	9,5	2,93	149	17	—
D ₅	50	—	50	1400	2,4	14,0	2,74	75	6	—
D ₁₀	35	55	10	1420	—	—	—	—	—	—
D ₁₁	35	45	20	1410	—	—	—	—	—	—
D ₁₂	35	35	30	1430	8,3	7,1	3,34	18	125	—
D ₁₃	35	25	40	1410	6,6	9,9	2,94	19	63	—
D ₁₄	35	15	50	1440	6,6	6,4	3,11	25	27	—
D ₁₅	35	5	60	1410	6,6	6,6	2,77	30	17	—
D ₁₆	55	40	5	1300	1,7	4,4	4,17	546	284	+135
D ₁₇	55	30	15	1330	3,3	4,2	4,27	393	214	+134
D ₉	55	20	25	1300	4,6	2,7	4,17	259	130	+135
D ₁₈	55	10	35	1335	3,3	4,7	3,82	144	37	—
D ₇	65	20	15	1260	6,7	7,9	3,31	4	63	—
D ₈	65	10	25	1300	3,0	6,1	3,30	52	7	—
D ₁₉	70	25	5	1330	3,3	3,7	3,99	58	97	—
D ₂₀	70	15	15	1320	3,3	6,8	3,41	44	61	—
D ₂₁	70	5	25	1370	2,7	8,1	3,13	74	95	—
D ₂₂	80	15	5	1320	3,3	7,0	3,45	36	37	—
D ₂₃	80	10	10	1335	6,0	4,7	3,40	62	117	—
D ₂₄	80	5	15	1345	8,4	2,5	3,80	81	107	—
D ₂₅	90	5	5	1345	6,4	2,2	3,86	77	115	—

ность дозировки и избегалось загрязнение материала посторонними примесями.

Шихта после весовой дозировки предварительно смешивалась в сухом виде в глазурированной фарфоровой чашке, после чего добавлялась дистиллированная вода и масса перемешивалась до образования сметанообразной консистенции. Перемешанная масса затем вылеживалась в течение 12 часов и потом вновь перемешивалась и подвергалась высушиванию при температуре 120°C. Далее шихта растиралась в агатовой ступке и из нее прессовались диски \varnothing 30,0 мм и толщиной 3,5 — 4,0 мм под давлением 750 кг/см² с выдержкой при максимальном давлении в течение 1 минуты.

Обжиг материала проводился в вертикальной трубчатой печи с платиновым сопротивлением.

Подъем температуры в печи производился со скоростью 5 град/мин. до тех пор, пока визуально не наблюдается интенсивная усадка образцов и, при данной температуре спекания, проводилась выдержка 30 мин.

После выдержки образцы для интенсивного охлаждения извлекались сразу же из печи, для того чтобы их в дальнейшем можно было бы легче измельчать.

Измельчение полуфабриката проводилось в агатовой ступке до прохождения материала сквозь сито № 0085 (4900 отв./см²).

Из полученного порошка прессовались диски при таких же условиях как и первый раз, применяя в качестве связки 5% раствор декстрина.

Вторичный обжиг проводился с таким же режимом подъема температуры, спекание же проводилось при температурах на 10° до 20°C более высоких, чем в первый раз, выдержка при максимальной температуре 30 мин. Образцы охлаждались совместно с печью.

Для того, чтобы предотвратить спекание образцов между собою, они пересыпались тонким порошком глинозема, прокаленного предварительно при температуре 1400°C.

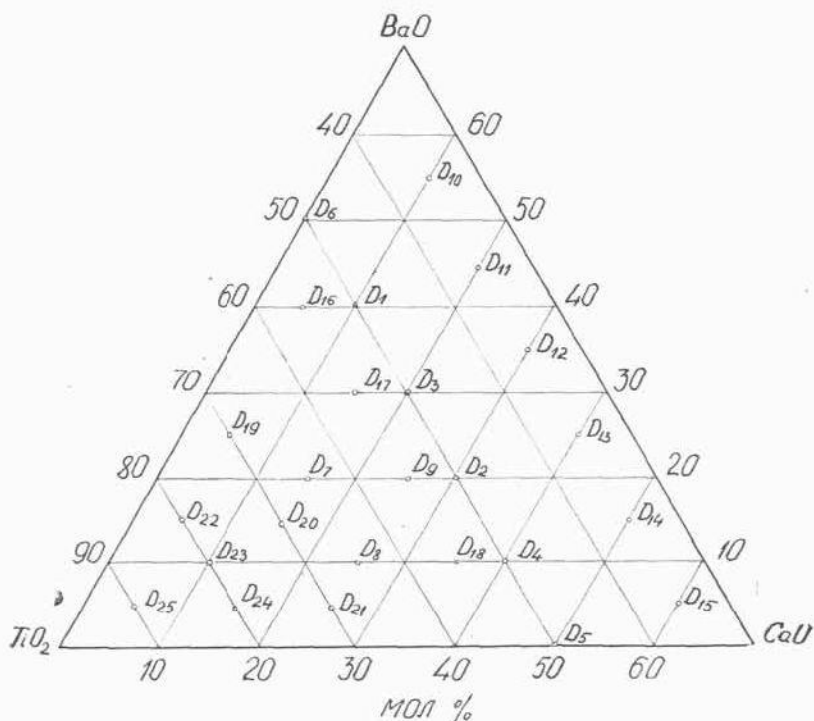
Обожженные образцы шлифовались на карборундовом круге, промывались этиловым спиртом, после чего производилось вжигание серебряных электродов.

Емкость образцов и диэлектрические потери измерялись с помощью куметра тица КВ-1 при частоте $f = 1,5$ мгц. Измерялась также зависимость емкости от температуры в интервале от -50° до $+150^\circ\text{C}$ с помощью моста УМ-2 при частоте $f = 1000$ герц.

Из керамических свойств определялись водопоглощение, объемный вес, линейная усадка.

Рентгенографические исследования проводились путем съемки дебаграмм по асимметрическому методу (8). Экспозиция 6—8 часов. Рентгеновская трубка БСВ с медным анодом.

Контрольный химический анализ проводился по методу (9) применяемому для определения TiO_2 в керамических массах. Изученные составы приведены на рис. 2.



Р и с. 2. Изученные составы системы CaO — BaO — TiO_2 (в молярных %).

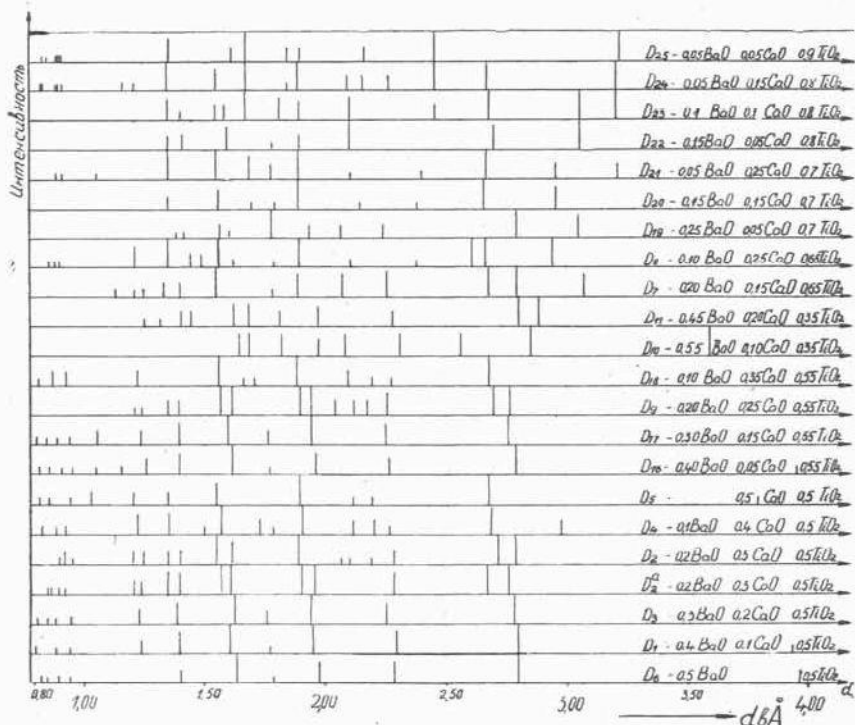
РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Керамические и диэлектрические свойства синтезированных титанатов приведены в 1 таблице.

По химическому составу синтезированные титанаты можно разделить на 7 групп, причем в пределах каждой группы содержание двуокиси титана будет постоянным, а содержание двухвалентных окислов переменное.

Результаты рентгенографических исследований приведены на рис. 3.

К первой группе отнесены материалы с содержанием TiO_2 50 мол. %. Межплоскостные расстояния образцов D_5 — CaTiO_3 и D_6 — BaTiO_3 соответствуют данным, приведенным в литературе (10, 11).



Р и с. 3. Данные рентгеновского фазового анализа составов системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{TiO}_2$.

Ионный радиус кальция слишком мал для образования нормальной структуры типа перовскита, в связи с этим для образцов D_1 и D_3 с увеличением содержания CaO (см. рис. 3) межплоскостные расстояния уменьшаются и происходит деформация тетрагональной решетки метатитаната бария в орторомбическую решетку CaTiO_3 .

При увеличении содержания CaO в пределах этой группы уменьшаются диэлектрические потери и ϵ , возрастает водопоглощение, а следовательно, и температура спекания образцов.

Образцы D_2 и D_2^a при данных условиях синтеза не образуют твердых растворов, на рентгенограммах наблюдаются отдельно линии метатитанатов бария и кальция.

Нужно отметить, что по химическому составу образцы D_2 и D_2^a одинаковы, но обжигались они в разных условиях, первый из них в восстановительной среде криптоловой печи, а второй в нейтральной среде платиновой печи.

Диэлектрические свойства образцов D_2 несколько хуже чем у образцов D_2^a .

В пределах группы с содержанием 50 мол. % TiO_2 наблюдается образование твердых растворов, причем $BaTiO_3$ растворяет до 28 % (вес.) $CaTiO_3$ и, наоборот, $CaTiO_3$ растворяет до 30 % (вес.) $BaTiO_3$, что частично согласуется с работами других исследователей (5).

По данным рентгенографического анализа можно судить, что в пределах этой группы образуется ряд твердых растворов замещения с ограниченной растворимостью.

Составы группы с содержанием 55 мол. % TiO_2 также образуют твердые растворы, причем в составе D_9 наблюдаются две фазы метатитанатов. Фаза рутила не была обнаружена. Температура обжига составов этой группы ниже, чем у составов с содержанием 50 мол. % TiO_2 и не превышает 1335° . Диэлектрические потери несколько выше.

Составы группы с содержанием 35 мол. % TiO_2 , как показали рентгеновские исследования, содержат несвязанные окислы BaO и CaO . В результате гашения этих окислов на воздухе образцы D_{10} и D_{11} рассыпались. Диэлектрические свойства составов этой группы неудовлетворительные.

На рентгенограммах некоторых составов с содержанием 65 мол. % TiO_2 и больше обнаружены линии фаз метатитанатов, а также соединения, которое не удалось полностью идентифицировать, межплоскостные расстояния этого соединения близки к CaO_2 (совпадают линии сильная 3,07 и сильная 2,07).

Это положение подтверждает высказывание Н. П. Богородицкого (12) о том, что присутствие CaO в титанатных массах может вызвать изменение валентности иона Ti^{4+} .

Нужно отметить также, что образец D_7 , с содержанием 65 мол. % TiO_2 , имеет по сравнению с другими массами, значительно сниженную температуру спекания (1260°), а также аномально низкое значение $\epsilon = 4$, что как раз можно отнести за счет частичного восстановления Ti^{4+} .

В составах D_{19-25} , с содержанием TiO_2 70—90 мол. %, при рентгенографическом исследовании наряду с фазами метатитанатов обнаруживается также фаза рутила.

По сравнению с группами материалов содержащих до 50 мол. % TiO_2 составы с повышенным содержанием TiO_2 имеют более низкие температуры спекания.

Для проверки правильности шихтовки был проведен химический анализ некоторых образцов после синтеза.

В данной работе была использована методика химического анализа, применяемая для фритт и эмалей содержащих двуокись титана (9), восстановлением с помощью амальгамы цинка.

Результаты химического анализа приведены в таблице 2.

Как видно из данных таблицы 2, определение CaO и особенно TiO_2 по данному методу дает неточные результаты, в то же самое время содержание BaO близко к расчетному.

Таблица 2

Результаты химического анализа составов системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{TiO}_2$

Наименование образца	Расчетный состав в вес. %				Состав по данным анализа в весовых %			
	BaO	CaO	TiO ₂	Сумма	BaO	CaO	TiO ₂	Сумма
D ₂ ^a	35,10	19,20	45,70	100,00	36,00	17,50	44,90	98,40
D ₆	65,70	—	34,30	100,00	67,00	—	31,10	98,10
D ₅	—	41,30	58,70	100,00	—	41,70	54,50	96,20
D ₄	19,80	28,80	51,40	100,00	20,30	25,90	48,30	94,50

По данным анализа содержание TiO_2 меньше расчетного, это объясняется тем, что, после восстановления Ti^{4+} до Ti^{3+} , в процессе титрования 0,1-н раствором $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ возможно частичное окисление Ti^{3+} за счет кислорода воздуха.

ВЫВОДЫ

1. Составы с содержанием 50 мол. % TiO_2 образуют ряд твердых растворов с ограниченной растворимостью, причем BaTiO_3 растворяет до 28 вес. % CaTiO_3 и, наоборот, CaTiO_3 растворяет до 30 вес. % BaTiO_3 .

2. Составы: $\text{D}_2 - 0,3\text{CaO} \cdot 0,2\text{BaO} \cdot 0,5\text{TiO}_2$;
 $\text{D}_6 - 0,25\text{CaO} \cdot 0,20\text{BaO} \cdot 0,55\text{TiO}_2$;
 $\text{D}_7 - 0,15\text{CaO} \cdot 0,20\text{BaO} \cdot 0,65\text{TiO}_2$

при рентгенографическом исследовании показали наличие фаз двух метатитанатов.

3. При частичном восстановлении двуокиси титана в системе $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{TiO}_2$ снижается температура спекания материала и наблюдается аномалия диэлектрических свойств.

4. На рентгенограммах составов с содержанием 70 мол. % TiO_2 и более наблюдается фаза рутила.

5. Составы с содержанием 35 мол. % TiO_2 при рентгенографическом исследовании показали наличие несвязанных BaO и CaO .

ЛИТЕРАТУРА

1. Helen D. Megaw, *Trans. Faraday Soc.* **42A**, 224—231 (1946).
2. Malcolm C. Mc Quarrie, *Amer. Cer. Soc. Bull.* **34**, 169—171 (1955).
3. Б. Ф. Ормонт, *Структуры неорганических веществ*, М. -Л., 1950, 659—661.
4. Malcolm C. Mc Quarrie, *Amer. Cer. Soc. Bull.*, **34**, 295—298 (1955).
5. R. C. De Vries, R. Roy, *J. of Amer. Cer. Soc.* **38**, 142—146 (1955).
6. E. Wainer and A. N. Salomon, (To Titanium Alloy Manuf. Co) U. S. 2443211, June 15, 1948 (*Chemical Abstrats*, **42**, 6506, (1948).
7. E. Wainer and A. N. Salomon, (National Lead Co.) U. S. 1497785, November 17, 1954. Рефер. *Журнал Химии*, **22**, 224 (1954).
8. А. Ф. Иевиньш и Я. К. Озол, Прецизионное определение параметров элементарной ячейки кристаллов ассиметрическим методом. Рига, 1956, 8—58.
9. L. E. Mac Cardle, E. R. Scheffer, *Amer. Cer. Soc. Bull.* **31**, 143—144 (1952).
10. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, М. -Л., 1952, 422—568.
11. D. E. Rase and Rustum Roy, *J. of Amer. Cer. Soc.* **38**, 108 (1955).
12. Н. П. Богородицкий, И. Д. Фридберги Н. М. Цветков, *ЖТФ*, **26**, 1890—1901 (1956).

J. Ozoliņš, J. Eiduks

MAGNIJA OKSIDA LOMA SILIKATĶIEĢEĻU IZGATAVOŠANĀ NO DOLOMITKĀĻĶIEM

Jau no pirmajām silikatķieģeļu izgatavošanas dienām izcila vērība tika piegriezta magnija oksidam šim vajadzībām pielietojamos kaļķos un noteikts, ka magnija oksīds šē nedrīkst pārsniegt 2%.

Dolomitkaļķu pielietošanā silikatķieģeļu izgatavošanai grūtības rada pareiza dolomita apdedzināšana. Apdedzinot dolomitu augstā temperatūrā, lai sadalītos viss kalcijs karbonāts, magnija oksīds tiks pārdedzināts un parastos apstākļos grūti veldzēsies; veldzējoties cietināšanas procesā paraugos radīsies plaisas. Apdedzinot dolomitu tādā temperatūrā, lai magnija oksīds būtu vēl amorfs, kaļķi maz saturēs aktīvā kalcijs oksīda un tāpēc palielinās viņu patēriņš.

Iemesls, kādēļ dolomitkaļķi netika pielietoti silikatķieģeļu ražošanai, slēpjas fizikāli — ķīmiskās magnija oksīda īpašībās.

Agrāk uzskatīja (1), ka magnija oksīds un magnija hidroksīds nedod ar SiO_2 parastos silikatķieģeļu izgatavošanas apstākļos ķīmiskus savienojumus. Bez tam magnija oksīdam ir īpatnība „kavēti” hidratizēties, t. i., ne silosos, ne veldzēšanas cilindros, kur tvaika spiediens parasti sasniedz 2—4 atm., bet gan autoklavā cietināšanas procesā, kur ir augstāks tvaika spiediens. Sakarā ar to cietināšanas procesā izstrādājumiem, palielinoties tilpumā, rodas plaisas.

Pirmai īpatnībai nav sevišķas nozīmes un magnija oksīds šē būs kā inerta piedeva, bet galvenais ir otrā, kas kavē magnezialo kaļķu pielietošanu silikatķieģeļu izgatavošanā.

Jautājumu par magnija oksīda vājās hidratizēšanās iemesliem ir pētījuši vairāki zinātnieki, kā piem. P. P. Budņikovs (2), A. V. Rudņeva (3), V. N. Jungs (4), N. S. Manuilova (5) u. c. Noskaidrots, ka karsējot ilgāku laiku magnija karbonātu temperatūrā virs 1000°C, magnija oksīds pārvēršas periklazā, kura graudiņu diametrs palielinājas (800°C — 0,1, bet 900°C temperatūrā diametrs jau sasniedz 2—3), samazinoties hidratacijas spējai.

Ja samērā daudz ir pētījumu par magnezialo kaļķu pielietošanu silikatķieģeļu rūpniecībā, tad izņemot E. D. Pevznera un

L. A. Bazajeva darbu (6), kur autori konstatē, ka magnija oksīds ar SiO_2 dod savienojumu silikatķieģeļu cietināšanas apstākļos, nenoskaidrojot tuvāk šo savienojumu raksturu, literatūrā gandrīz nav datu par magnija oksīda un SiO_2 iedarbību silikatķieģeļu cietēšanas procesā. Savā darbā J. M. Butts (12) apskata magnija oksīda iedarbību uz SiO_2 autoklavēšanas apstākļos.

P. P. Budņikovs, M. A. Matvejevs un S. S. Jurčiks (7) izsaka domu, ka magnija hidroksīds reaģē ar smilšu kramskābi. Ir vairāku zinātnieku teoretiska rakstura darbi, kā K. G. Dementjeva (8), W. Jandera un I. Wührera (9) un N. L. Bowēna un O. F. Tuttle (10), kur, lietojot ķīmiski tīras vielas, ir iegūti magnija hidrosilikāti, bet vai silikatķieģeļu ražošanas apstākļos notiek kāda reakcija starp magnija oksīdu un kramskābi un kādi šie rodas savienojumi, izņemot J. M. Butta darbu, kur šis jautājums ir skārts, datu nav.

Darba uzdevums ir noskaidrot, vai magnija oksīds ar kramskābi silikatķieģeļu ražošanas apstākļos dod kādus savienojumus un kādi varētu būt šie savienojumi.

DARBA METODIKA

Darbā kā izejvielas lietotas Cēsu saldūdens kaļķakmens, Saulkalnes dolomīts (ķīmiskais sastāvs parādīts 1. tabulā), magnija karbonāts, Bolderājas kāpu smiltis (arī sasmalcinātas vibrodzirnāvās) un kā piedeva Kalnciema māli.

1. tabulā

Saulkalnes dolomīta un Cēsu saldūdens kaļķakmeņa ķīmiskais sastāvs

Sastāvdaļas	Saulkalnes dolomīts %	Cēsu saldūdens kaļķakmens %
Karsēšanas zudums	45,2	44,1
CO_2	44,2	43,9
SiO_2	3,2	0,13
R_2O_3	2,1	0,08
CaO	29,5	55,23
MgO	20,2	0,45
K o p ā	100,2	99,99

Hidratizējot dažādās temperatūrās apdedzinātu Saulkalnes dolomītu, atrasts, ka gandrīz maksimālais siltuma daudzums (181,7 kal/g) izdalās, veldzējot 900°C temperatūrā 1 stundu izturētu paraugu. Hidratizēšanās rezultāti sakopoti 2. tabulā.

Darba vajadzībām dolomīts apdedzināts 900°C un 950°C, magnija karbonāts 900°C, bet Cēsu kaļķakmens 1000°C temperatūrā, izturot galējā temperatūrā vienu stundu.

Apdedzinātie materiāli veldzēti ar silosa paņēmienu, t. i., sajaukti vajadzīgā daudzumā ar smiltīm un mitrināti ar 50°C ūdeni tādā daudzumā, lai pēc veldzēšanas masa saturētu ap 8% mitruma. Samitrināta masa slēgtā traukā izturēta parastā temperatūrā 18 stundas.

2. t a b u l a

Saulkalnes dolomitkaļķu hidratizēšanā izdalītais siltuma daudzums

Dolomita apdedzināšanas temperatūra °C	Sasniegtā maksimālā hidratācijas temperatūra min.	Izdalītais siltuma daudzums kal/g
850	16	80,4
900	49	118,7
950	56	122,7
1000	62	128,5
1050	66	113,6

900°C temperatūrā apdedzinātam dolomitam veldzējies viss kalcija oksīds un 49,4% magnija oksīda, bet 950°C temperatūrā apdedzinātam viss kalcija oksīds un 39,8% magnija oksīda 900°C temperatūrā iegūts magnija oksīds veldzējas 30,7%.

Visas izejvielas, izņemot smiltis (atsevišķam paraugam smiltis kopā ar magnija oksīdu smalcinātas un vibrodzirnāvas), sasmalcinātas un izsijātas caur sietu 900 acis/cm².

Masa, veidojot kubus, saturēja ap 8% mitruma. Divi simti astoņdesmit grami masas ievietoti tērauda 53×53×53 mm formā un hidrauliskā spiedē saspiesti 150 kg/cm² spiedienā. Kubi cietināti 8 atm. spiedienā, izturot 8 stundas.

EKSPERIMENTALĀ DAĻA

Darbā pētīti šāda sastāva paraugi:

- 1) 6% aktīva Cao no Cēsu kaļķiem + 94% Bolderājas smiltis;
- 2) 6% „ CaO „ „ „ + 3,9° aktīva MgO + 94% Bolderājas smiltis;
- 3) 6% „ CaO no Saulkalnes dolomita kaļķiem, apdedzinātiem 900°C temperatūrā + 94% Bolderājas smiltis;
- 4) 6% „ CaO no Saulkalnes dolomita kaļķiem, apdedzinātiem 950°C temperatūrā + 94% Bolderājas smiltis;
- 5) 8% „ MgO + 92% Bolderājas smiltis
- 6) 8% „ MgO + 92% „ „ „ 6, sastāvs gatavots ar neveldzētu MgO;

- 7) 8% aktīva MgO + 10% Kalciema mālu un 82% Bolderājas smilšu;
 8) 6% „ MgO + 94% Bolderājas smilšu. 8. sastāvs smalcināts 10 min. vibrodzirnāvās.

5, 6, 7 un 8 sastāvi gatavoti ar MgO, kas iegūts no magnija karbonāta, apdedzināta 900°C temperatūrā.

Pēc parauga cietināšanas tiem noteiktas fizikāli — mehāniskās īpašības (dati sakopoti 3. tabulā), izdarīta ķīmiskā (dati sakopoti 4. tabulā) un mikroskopiskā analīze, uzņemtas termogramas un paraugam ar 8% MgO uzņemtas rentģenogramas (masai un cietinātam paraugam).

3. tabulā

Paraugu fizikāli — mehāniskās īpašības

Paraugu apzīmējums	Tilpuma svars g/cm ³	Mitrums %	Ūdens uzsūkšanās spēja %	Sala izturības koeficients	Spiedes pretestība kg/cm ²
1	1,72	3,6	17,2	0,81	70
2	1,76	3,9	14,4	0,89	132
3	1,77	3,4	12,4	0,89	129
4	Paraugi saplaisājuši cietinot				
5	1,78	3,8	16,3	0,41	19
6	1,74	3,2	16,9	0,41	17
7	1,90	1,6	14,1	0,86	54
8	1,68	15,4	11,8	0,72	310

No 3. un 4. tabulas redzams, ka 1. paraugs ar 6% aktīvā kalcijs oksīda un Cēsu kaļķiem uzrāda 70,0 kg/cm² spiedes pretestību, un 17%, ūdens uzsūkšanās spēju, ķīmiski saistīto ūdeni 2,20% un šķīstošo SiO₂ 4,36%. Brīvais kalcijs oksīds šajos paraugos nav konstatēts.

2. paraugs ar magnija oksīda piedevu (mākslīgi dolomītkalķi) uzrāda labākus rezultātus nekā 1. paraugs bez magnija oksīda piedevas. Spiedes pretestība ir pieaugusi gandrīz par 100%, pieaudzis arī šķīstošā SiO₂ un ķīmiski saistītā ūdens daudzumi.

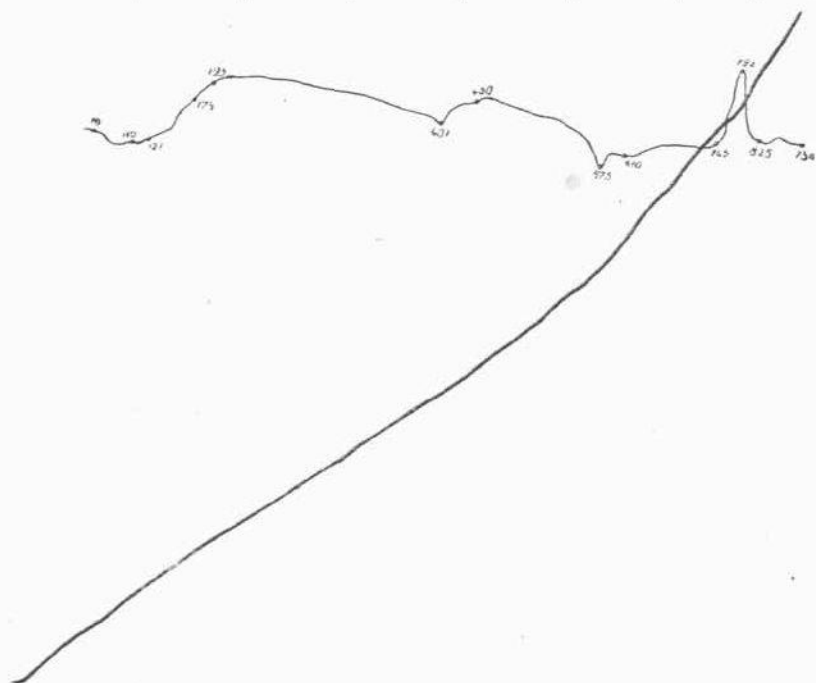
3. paraugs ar 6% aktīvā kalcijs oksīda un Saulkalnes dolomīta, apdedzināta 900°C temperatūrā, ir ļoti līdzīgs 2. paraugam un pie vienāda aktīvā kalcijs oksīda daudzuma ar 1. paraugu uzrāda lielāko mehānisko izturību, kas izskaidrojama ar magnija oksīda klātni, kas ņem daļību, kā to rāda ķīmiskā, termogrāfiskā un mikroskopiskā analīzes hidrosilikātu veidošanā.

4. maisījuma ar 950°C temperatūrā apdedzinātu Saulkalnes dolomītu gatavotie paraugi cietināšanas procesā uzpūtušies un

Paraugu ķīmiskās analīzes rezultāti

4. tabula

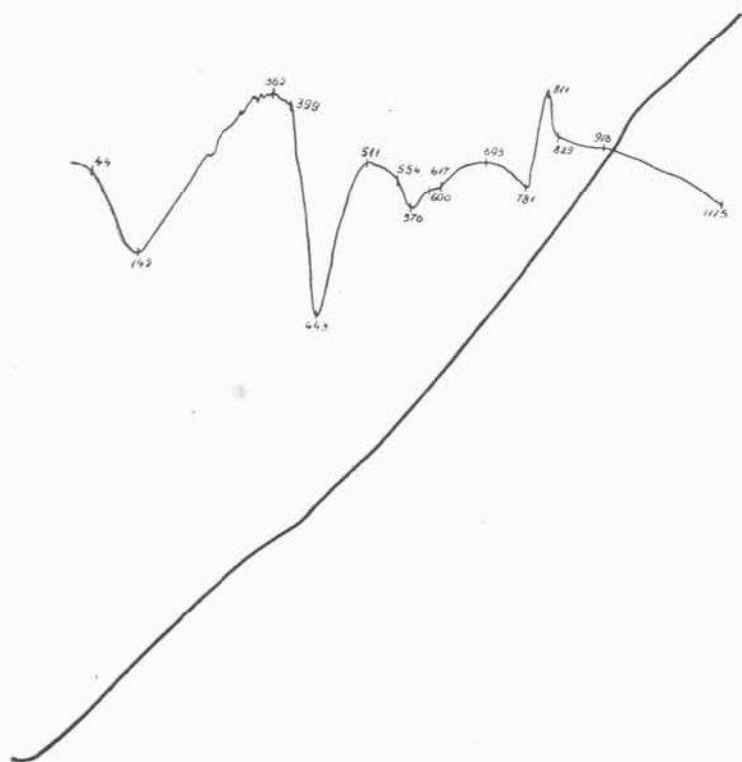
Paraugu apzīmējums	Karsēšanas zudums %	Ķīmiski saistītais ūdens %	CO ₂ %	Nešķīstošā daļa %	Šķīstošais SiO ₂ %	Brīvais	
						CaO %	MgO %
1	2,22	2,20	0,02	85,7	4,36	—	—
2	3,82	2,70	1,12	81,4	4,81	—	2,19
3	3,30	2,23	1,07	82,7	4,42	—	—
4	Paraugi saplaisījuši — nav analizēti						
5	3,16	2,70	0,46	87,0	2,54	—	5,61
6	2,89	2,61	0,39	88,2	2,50	—	—
7	3,83	3,24	0,59	81,7	3,38	—	—
8	8,43	5,83	0,60	69,5	5,56	—	0,34



1. termograma. Ar aktīvo MgO un kāpu smiltīm gatavota parauga termograma.

saplaisājuši. Izrādās, ka šajā temperatūrā magnija oksīds ir jau paspējis sablīvēties un parastos apstākļos grūti veldzējas (39,8%). Lai pielietotu šajā temperatūrā apdedzinātu dolomītu silikatķieģeļu ražošanā, tad tas ir iepriekš jāveldzē autoklavā.

5. paraugam no 8% aktivā magnija oksīda saistīta ir tikai 1,97%, šķīstošā SiO_2 ir radies 2,54% un ķīmiski saistītā ūdens — 2,7%. Tas norāda, ka cietināšanas procesā ir radies magnija hidrosilikāts. Pamatojoties uz ķīmiskās analīzes datiem, aprēķināta magnija hidrosilikāta formula — $1,17 \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,26 \text{H}_2\text{O}$, kas varētu būt kerolīts — $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ maisījumā ar kādu baziskāku mag-



2. termogramā. Ar aktīvo MgO, Kalciema māliem un kāpu smiltīm gatavota parauga termogramā.

nija hidrosilikātu. Daļēji magnija oksīds ir palicis arī magnija hidroksīda veidā. Magnija hidroksīda klātni apstiprina arī termografiskā un petrografiskā analīze.

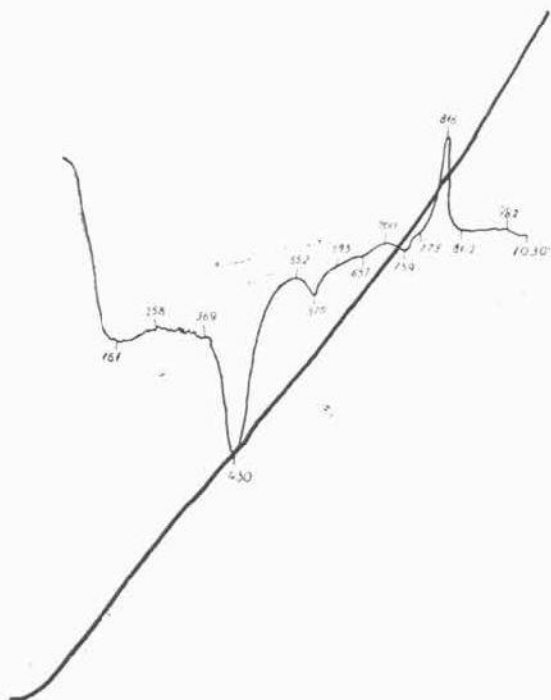
Paraugam (skat. 1. termogramu) ar 8% MgO no magnija karbonāta, apdedzināta 900°C temperatūrā un veldzēta parastos apstākļos un 92% Bolderājas kāpu smilšu 110 un 127°C temperatūrā ir neliels endoterms minimums, kurš varētu būt no $n\text{MgO} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ atūdeņošanas. 401°C temperatūrā lēzens endoterms minimums

atbilst $Mg(OH)_2$ atūdeņošanai, bet $575^\circ C$ temperatūrā β kvarca pāriešanai α kvarcā.

$792^\circ C$ temperatūrā ir ļoti ass eksoterms maksimums, kas norāda uz magnija silikātu klātbūtni.

Paraugam (skat. 2. termogramu) ar 8% aktīvā MgO no magnija karbonāta, apdedzināta $900^\circ C$ temperatūrā un veldzēta parastos apstākļos, 10% Kalciema mālu un 82% Bolderājas kāpu smilšu endotermie efekti ir 142, 443, 576 un $781^\circ C$ temperatūrā.

Pirmais efekts var tikt attiecināts uz absorbcijā saistītā ūdens izdališanos un hidrosilikātu atūdeņošanos; otrs ir $Mg(OH)_2$ dehidratācija un trešais β kvarca pāriešana α kvarcā. Ceturtais efekts $781^\circ C$ temperatūrā norāda uz magnija karbonāta sadališanos.



3. termogram a. Ar aktīvo MgO un kāpu smiltīm (maisījums apstrādāts 10 minūtes vibrodzīrnāvās) gatavota parauga termograma.

Eksoterma ar maksimumu $362^\circ C$ temperatūrā norāda uz sīki dispersa $Mg(OH)_2$ klātbūtni ($Mg(OH)_2$ pārkristalizēšanās) un otra eksoterma $811^\circ C$ temperatūrā norāda uz magnija silikātu klātbūtni.

Paraugam (skat. 3. termogramu) ar 6% MgO no magnija karbonāta, apdedzināta $900^\circ C$ temperatūrā un veldzēta parastos ap-

stākļos un 94% Bolderājas kāpu smilšu (maisījums apstrādāts 10 min. vibrodzirnāvās) endotermie efekti ir 161, 430 un 570°C temperatūrās.

Pirmais efekts var tikt attiecināts uz absorbeijā saistītā ūdens izdalīšanos; otrs ir $Mg(OH)_2$ dehidratācijas un trešais ir β kvarca pāriešana α kvarcā.

Eksotermas 700°C un 818°C norāda uz magnija silikatu klātbūtni.

Mikroskopiskie pētījumi rāda, ka cietinātā masā ir bezkrāsaini vai iedzelteni nenoteiktas formas gela veidojumi un graudiņi, kuru gaismas laušanas koeficients svārstās no 1,536—1,554, kas varētu būt magnija hidrosilikats — kerolīts $MgO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$. Masā atrodami arī ļoti sīki magnija hidroksida anizotropi ieslēgumi ar pelēcīgām interferences krāsām, kuru gaismas laušanas koeficients $n=1,580$.

Salīdzinot cietināta parauga rentgenografiskos datus ar necietinātas masas rentgenografiskiem datiem, redzams, ka cietinātā parauga rentgenogramā parādās vairākas jaunas līnijas, kas norāda uz to, ka cietinātā paraugā ir notikušas izmaiņas, rodoties jauniem savienojumiem.

6. maisījums gatavots ar iepriekš neveltzētu magnija oksīdu. Paraugiem cietināšanā autoklavā plaisas nav radušās un tie pēc savām īpašībām ir līdzīgi 5. paraugam, kas norāda uz to, ka, lietojot magnija oksīdu (ne dolomitkaļķus), tas nav iepriekš jāveltzē kā to dara ar kalcija oksīdu.

7. paraugs ar 8% aktīvā magnija oksīda, 10% Kalciema mālu piedevu un 82% aktīvā Bolderājas smilšu ir mehāniski izturīgāks kā 5. paraugs — spiedes pretestība no 19 kg/cm² pieaugusi līdz 54 kg/cm² un samazinājusies ūdensuzsūkšanās spēja no 16,3% uz 14,1%.

Apstrādājot 8. masu sastāvošu, no 6% aktīvā magnija oksīda un 94% Bolderājas smilšu, vibrodzirnāvās 10 minūtes, paraugu īpašības strauji uzlabojas, pieaugot spiedes pretestībai apmēram līdz 310 kg/cm²; pieaudzis arī šķīstošā SiO_2 daudzums no 2,54 uz 5,83%. Pētījumi šajā virzienā turpinās.

SECINĀJUMI

1) Salīdzinot paraugus, gatavotus ar vienādu aktīvā kalcija oksīda daudzumu no Cēsu saldūdens kaļķiem un Saulkalnes dolomitkaļķiem, iegūtiem 900°C temperatūrā un veltzētiem parastos apstākļos, redzam, ka gatavotie paraugi ar dolomitkaļķiem satur lielāku šķīstošā SiO_2 un ķīmiski saistītā ūdens daudzumu, tātad

vairāk cementētājas vielas un uzrāda lielāku spiedes pretestību nekā paraugi, gatavoti ar Cēsu saldūdens kaļķiem.

2. Paraugos, gatavotos ar 8% aktīvā magnija oksīda hidrotermālā apstrādā 8 atm. spiedienā, izturot 8 stundas, domājams, rodas magnija hidrosilikāts — kerolīts $MgO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, maisījumā ar kādu baziskāku magnija hidrosilikātu.

3. Paraugiem, gatavotiem ar vibrodzīrnāvēs 10 minūtes apstrādātu masu, sastāvošu no 6% aktīvā magnija oksīda un 94% SiO_2 , salīdzinājumā ar masu, kas saturēja 8% MgO , bet neapstrādātu vibrodzīrnāvēs, spiedes pretestība pieaug apmēram 16 reizes; pieaudzis arī šķīstošā SiO_2 un saistītā ūdens daudzumi.

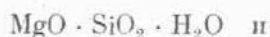
4. Ja dolomītkalķos magnija oksīds ir veldzējies ne mazāk par 50%, tad ar šādiem kalķiem gatavoti silikatizstrādājumi cietināšanas procesā (8 atm. spiedienā izturot 8 stundas) neuzpūšas un ir bez plaisām.

5. Strādājot ar magnija oksīdu, tas iepriekš nav jāveldzē kā kalcija oksīds, jo cietināšanas procesā plaisas nerodas un paraugi uzrāda tādas pašas īpašības kā lietojot veldzētu magnija oksīdu.

РОЛЬ ОКСИДА МАГНИЯ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ СИЛИКАТНОГО КИРПИЧА ИЗ ДОЛОМИТОВОЙ ИЗВЕСТИ

Я. Озолин и Ю. Эйдук

Роль оксида магния при производстве силикатного кирпича из доломитовой извести не ясна. Для выяснения этой роли прежде всего исследовалось воздействие оксида магния, полученной из химически чистого $MgCO_3$, обожженного при температуре $900^\circ C$ на песок в гидротермальных условиях. Оказалось, что в процессе пропарки (8 атм. 8 час.) из 8% активной окиси магния только 1,97% связывается с SiO_2 , растворимой SiO_2 образуется 2,84% и химически связанной воды 2,7%. Это указывает на то, что образовались гидросиликаты магния общей формулы — $1,17 MgO \cdot SiO_2 \cdot 1,26H_2O$. Микроскопические исследования показывают, что полученная масса содержит бесцветные или желтоватые образования геля и кристаллов, показатель преломления которых колеблется от 1,563—1,554. Повидимому образовался керолит —



еще какой то более основной гидросиликат магния.

Исследуя применение саулкальной доломитовой извести для изготовления силикатного кирпича выяснено, что образцы

изготовленные из саулкалнского доломита, обожженного при температуре 900°C содержат больше цементирующего вещества и дают большую механическую прочность, чем образцы, изготовленные из цесисской кальциевой извести с таким же содержанием активной окиси кальция.

Далее в работе установлено, что если в доломитовой извести окись магния погасилась не менее чем на 50%, то приготовленные из такого материала изделия в процессе пропарки (под давлением 8 атм. в течение 8 часов) не вспучиваются и не трескаются.

Интересно отметить, что окись магния в этом случае не требует предварительного гашения в противоположность окиси кальция.

Для выяснения влияния тонкости помола песка на процесс твердения были изготовлены образцы из массы в 8% активной окиси магния обработанной 10 минут в вибромельнице. Пропаренным образцам увеличивается сопротивление сжатию примерно 16 раз (318 кг/см²), увеличивается также содержание растворимой SiO₂ и химически связанной воды.

Работа в этом направлении еще продолжается.

L I T E R A T U R A

1. Tonindustrie-zeitung, 1911, Nr. 21, 312.
2. П. П. Будников, ДАН УССР, 1950, № 5, 339.
3. А. В. Руднев, Огнеупоры, 1940, № 10, 538.
4. В. Н. Юнг, Основы технологии вяжущих веществ, Москва, 1951.
5. Н. С. Науилова, Огнеупоры, 1936, № 1, 45.
6. Э. Д. Певзнер и Л. А. Базаева, Сборник научных работ, выпуск 4, Издательство АН БССР, 1955, ст. 69—81.
7. П. П. Будников, М. А. Матвеев и С. С. Юрчик, ДАН, 86, 311 (1952).
8. К. Г. Деметьев, Научные основы техники строительных цементов. Киев, 1905.
9. W. Jander u. I. Wuhrer J. anorg. Chem. 235, 273 (1936).
10. N. Z. Bowen a. O. F. Tuttle, Bull of the Geol. Soc. Am., 60, 311 (1939).
11. А. Н. Винчелл, Оптическая минералогия, Москва, 1949.
12. Ю. М. Бутт, Информационный бюллетень Ч 1, 13, Промстройиздат, 1956.

Ю. Я. Эйдук, П. Г. Пауки, О. С. Максимова

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА СВОЙСТВА ПОКРОВНЫХ ЭМАЛЕЙ ПО ЧУГУНУ

По некоторым литературным источникам (1, 2) двуокись титана вводится в эмаль посредством так называемого титанового плавня. Состав этого плавня соответствует формуле $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$. Такое соединение получается сплавлением 25 весовых частей кварцевого песка, 31,8 весовых частей двуокиси титана с 43,2 весовыми частями соды.

Известно, что двуокись титана повышает показатель светопреломления, термическую и химическую устойчивость стекла (3). Аналогичное влияние двуокиси титана оказывает и на свойства эмалей при введении до 10% (4).

На кафедре технологии силикатов был разработан состав фритты безборной эмали с содержанием TiO_2 около 4,5%, вводимого посредством титанового плавня. В качестве глушителя дополнительно вводилось при помоле 12—15% TiO_2 .

В настоящем исследовании изучалось, как изменяются свойства эмали, если в фритту ее будет вводиться TiO_2 не в виде титанового плавня, а в виде отдельного компонента. Химический состав фритты эмали в обоих случаях одинаков.

Также было исследовано влияние различных мельничных добавок и степени помола фритты безборных титановых эмалей на качество эмалевого покрытия. Это исследование вызвано тем, что рациональному режиму помола безборных эмалей уделяется мало внимания, в то время как влияние мельничных добавок и степени помола на свойства борных эмалей исследовались довольно детально (1, 2, 5).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Изготовление опытных фритт и эмалей проводилось по методике, широко описанной в литературе (6). Белизна и блеск эмалей исследовались на универсальном фотометре Пульфриха (7, 8). Химическая устойчивость фритты определялась методом порошка

(9). Смачивание устанавливалось измерением краевого угла
 (10). Для определения тонины помола применялся упрощенный метод Сабанина (6), при котором подсчитывался процент частиц диаметром 0,05—0,01 мм после помола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Составы исследованных эмалей даны в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав фритт эмалей в процентах

№№ эмалей	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	CaF ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	TiO ₂
1	62,0	21,0	0,6	3,8	0,5	4,6	3,1	—	4,4
2	62,0	21,0	0,6	3,8	0,5	4,6	3,1	—	4,4
3	61,0	21,0	0,6	3,8	0,5	4,6	3,1	1,0	4,4
4	62,0	19,8	0,6	3,4	0,5	3,9	5,4	—	4,4

Фритта эмали 1 отличается от фритты эмали 2 тем, что в первой фритте 4,4% TiO₂ вводилось через титановый плавень, а во второй — несвязанной в плавень двуокисью титана. В фритте эмали 3 один процент SiO₂ был заменен на 1% B₂O₃. Фритта эмали 4 отличается, в основном, от фритт эмалей 1 и 2 повышенным содержанием глинозема. Во всех эмалях в качестве глушителя вводилось при помоле 12—15% двуокиси титана.

Свойства исследованных эмалей приведены в таблице 2.

Таблица 2

№№ эмалей	Оптимальный интервал обжига в °С	Угол смачивания в градусах	Химическая устойчивость, мл. 0,01 N HCl на 2 г фритты	Белизна в %	Блеск по Рихтеру
1	790—840	119	4,7	75—77	7,1
2	795—845	116	4,9	75—77	6,8
3	770—820	101	4,0	72—76	7,0

Как видно из таблицы 2 свойства эмалей 1 и 2 почти одинаковы, несмотря на то, что в одном случае 4,4% TiO₂ вводилось в виде титанового плавня, а в другом — свободным компонентом. Замена в фритте эмали 3—1% SiO₂ на 1% B₂O₃, как и следовало

ожидать, несколько снижает температуру обжига и значительно улучшает смачиваемость.

В качестве мельничных добавок применялись часов'ярская глина, глуховецкий каолин и бентонит. Исследования показали, что наилучшие результаты достигаются при применении 3% глины, 2% каолина или 1—2% бентонита. Увеличение количества мельничных добавок выше указанных пределов приводит к появлению корежины и матовости на поверхности эмали. Так как связывающая способность бентонита в несколько раз больше, чем у обычных пластичных глин, то лучше в качестве мельничной добавки применять 1—2% бентонита.

Далее исследовалось влияние тонины помола на свойства эмали. Исследованию подвергались эмали 1, 2, 3, 4 (Таблица 1). Помол проводился в мельнице лабораторного типа емкостью 4 л, 60 оборот/мин.

В таблице 3 показан процент содержания частиц диаметром 0,05—0,01 мм после помола эмалей по различным режимам.

Таблица 3

№№ эмалей	Содержание частиц диаметром 0,05—0,01 мм в %			
	Время помола в часах			
	1,5	3	4	8
1	51,0	12,0	5,0	0,7
2	40,9	11,8	5,1	0,7
4	51,3	12,5	5,1	0,8

При обжиге эмалей наилучшие результаты наблюдались у эмалей, имеющих 5—12% частиц диаметром 0,05—0,01 мм. Эмалевый шликер, имеющий указанных частиц более 12%, при обжиге не дает качественной поверхности. При очень тонком помоле (остаток частиц диаметром 0,05—0,01 мм — 0,8%), почти во всех случаях наблюдалась „корежина“. Следовательно, при оптимальном режиме помола эмалей, в шликере должно быть 5—12% частиц диаметром 0,05—0,01 мм.

ВЫВОДЫ

1. В исследованных эмалях свойства не изменяются в зависимости от способа введения в фритту небольшого количества двуокиси титана (4,5%).

Введение 4,5% TiO_2 отдельным компонентом упрощает технологию приготовления фритты.

2. Замена даже 1% SiO_2 на 1% B_2O_3 в эмали 3, значительно увеличивает смачиваемость эмали.

3. Наилучшей мельничной добавкой исследованных титановых эмалей является 1—2% бентонита.

4. Слишком тонкий помол фритты способствует появлению порока „корезина“. Наилучшие результаты получены при содержании в шликере частиц диаметром 0,05—0,01 мм в пределах 5—12%.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Stuckert, Die Emailfabrikation, Berlin, 1941.
2. A. Petzold, Email, Berlin, 1955.
3. Р. Г. Темпельман, Легкая промышленность, 12, № 8, 34—36 (1952).
4. Е. А. Антонова, В. В. Варгин и др., Титановые эмали, Информационно-технический листок, Л., 1952.
5. R. Maerker, Emailiertechnik, Leipzig, 1956.
6. В. Я. Локшин, Технология эмалирования металлических изделий, М., 1955.
7. L. A. Lange, Chem. Zbl. 1941. I, 563.
8. R. Maerker, Silikattechnik, 3, 411—415 (1952).
9. В. И. Панасюк, Химический контроль производства стекла, М., 1952.
10. В. П. Барзаковский, С. К. Дуброво, Физико-химические свойства глазурей высоковольтного фарфора. Изд. АН СССР М.-Л., 1953, 202.

Ю. Я. Эйдук, В. Г. Рейнис, Л. А. Скуя

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГКОПЛАВКИХ ФАЯНСОВЫХ ГЛАЗУРЕЙ

1. ВВЕДЕНИЕ И ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В производстве хозяйственного фаянса и гончарных изделий применялись и часто еще теперь применяются свинцовые и борные глазури. Проблема разработки бессвинцовых и безборных глазурей возникла в связи с дефицитностью соединений бора и свинца, а также вследствие ядовитости последних. Уже в годы первой мировой войны наряду с заменой свинца весьма актуальной стала также проблема замены соединений бора (1). Так как разработка бессвинцовых и безборных глазурей в период первой мировой войны не была полностью завершена, то та же проблема осталась актуальной и после войны, а в особенности в период второй мировой войны.

Значительный интерес представляет работа Б. В. Люльева (2). В ней автор дает состав щелочно — щелочноземельных глазурей с большим α .

Из работ немецких керамиков заслуживает внимания работа В. Штегера (3), который в качестве плавня глазури применяет кремне-фтористый натрий. Глазури пригодные для температур наплавления ниже 1100° им не получены. Бердель (4) отмечает, что глазури, содержащие натрий, более подвержены цеку чем глазури, содержащие калий. Он считает, что к легкоплавким глазурям с температурой плавления ниже 1100° все же необходима добавка небольших количеств свинца.

В 1943 году бельгийским керамиком Л. Эно (5) предложены бессвинцовые и безборные глазури для фарфора, кафеля и плиток. Пределы колебания химического состава в %: 45—60% SiO_2 , 1—10% Na_2O , 1—10% K_2O , 1—10% CaO , 1—18% MgO , 0—7% Li_2O , 4—20% BaO , 1—9% Al_2O_3 , 1—10% SrO и 1—10% ZnO .

Весьма интересен состав глазурей для гончарных изделий, предложенный в 1945 году французским обществом Soc. des Usines Chimiques (6). В состав этих глазурей кроме обычных составных частей входят соединения бария, цинка и титана.

Исследованию и практической проверке бессвинцовых фаянсовых глазурей посвящена работа Орловского и Маркиза (7).

Много интересного материала имеется в новейших публикациях наших видных специалистов по глазурям: Носовой (8), Штейнберг (9,10), Бломена (11) и особенно Барзаковского и Дуброво (12). В последней работе детально описана методика исследования глазурей и глазурных покрытий.

Из литературы видно, что вопрос разработки бессвинцовых и безборных глазурей и по сей день является актуальным и что внимания заслуживают глазури с содержанием соединений Ti, Zr, F, Zn, Li, Ba, Sr и др.

2- ОПЫТЫ В ЗАВОДСКИХ УСЛОВИЯХ И КАЧЕСТВО ИЗДЕЛИЙ

До 1952 года Рижский фарфоро-фаянсовый завод применял только свинцовые и борные глазури, обозн. 7 и Pb (табл. 7—8). В 1952 году, когда завод больше не получал ни соединений свинца, ни буры, завод стал заниматься вопросами получения удовлетворительной по качеству глазури без применения буры и других дефицитных материалов*.

Работники завода занялись глазурями на силикатной глыбе, предварительно испытав целый ряд безборных содовых глазурей. Состав сырья по данным заводской лаборатории приведен в табл. 1.

Все составы глазурей испытывались в основном на утильном фаянсовом черепке № 24 (табл. 2).

Водопоглощаемость черепка была от 7% до 11%. Коэффициент кислотности у массы № 24—1,82, а коэффициент линейного термического расширения α_{20-400° при 1250°C обожженной массы — $71,3 \cdot 10^{-7}$.

В таблице 2 приведен для сравнения также состав фаянсовой массы Конаковского фаянсового завода им. Калинина 1956 года. У этой массы, обожженной при 1250°C, экспериментальный α_{20-400° — $81,9 \cdot 10^{-7}$, а расчетный по Винкельману и Шотту — $66,57 \cdot 10^{-7}$, а коэффициент кислотности — 1,42.

Химический состав исследованных глазурей колебался в следующих пределах:

	МОЛИ	%
Na ₂ O	0,32—0,48	9,30—14,20
K ₂ O	0,06—0,11	2,46— 4,38
CaO	0,06—0,20	1,40— 5,40
MgO	0,02—0,11	0,31— 2,08

* В эту работу включились: бывш. гл. инж. завода П. П. Коцеев, начальник лаборатории Е. И. Аничкова-Врановская, начальник массозаготовительного цеха В. А. Ивановский и др.

	моли	%
BaO	0,08—0,11	6,17— 7,86
ZnO	0,14—0,28	6,00—10,20
Al ₂ O ₃	0,17—0,27	9,50—12,60
SiO ₂	1,62—2,07	52,00—55,40

Коэффициенты кислотности глазурей: 1,05—1,23, а расчетные α (по Аппену) 97.10^{-7} — 103.10^{-7} .

Исследованные глазури оказались недостаточно термостойкими, что можно было и ожидать, судя по высокому коэффициенту термического расширения. Кроме того и качество поверхности у большинства глазурей было неудовлетворительное.

Таблица 1
Химический состав сырья для глазурей в %

Наименование сырья	Составные части									
	SiO ₂	П.П.П.	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	SO _n
Пегматит елисеевский	75,0	0,32	13,0	0,14	0,70	0,94	0,05	3,29	6,97	—
Песок новоселовский	99,02	0,62	1,16	0,05	0,2	0,09				
Каолин глуховецкий	46,12	13,57	38,33	0,31	0,45	0,15	0,56		—	—
Глина часовая	53,32	10,00	30,73	0,97	0,56	0,45	0,50			0,26
Доломит	5,44	43,76	1,47	0,21	29,32	16,63				
Бентонит оглантинский	72,40	5,30	14,50	1,20	1,50	2,80	0,17	0,20	1,50	0,68
Шпат чупинский	70,70	—	18,30	1,27	0,28	0,16	0,12	5,16	3,10	

Таблица 2
Состав фаянсовых масс в %

Сырье	Конаковского завода имени Калинина	№ 24
Глина: часовая	—	26,9
„ дружковская	30,0	—
Фарфоровый череп	—	7,7
Фаянсовый череп — утильный	3,5	4,8
Каолин: просяновский	32,5	—
„ глуховецкий	—	21,2
Кварцевый песок	33,0	33,6
Пегматит	1,0	5,8
	100,0	100,0

Тогда по просьбе Рижского фарфоро-фаянсового завода в работу включились сотрудники лаборатории силикатов Института химии АН Латв. ССР и Химического факультета ЛГУ под руководством доцента Ю. Я. Эйдука. Ими была разработана новая бессвинцовая и безборная глазурь — глазурь „Б“, состав и основные свойства которой приведены в табл. 3, 7, 8, 9.

Варка фритты Б производилась при темп. 1200°C в течение 7—8 часов. Гранулировалась фритта очень хорошо.

Тонина помола — до остатка на сите 10000 отв./см² от 0,1 до 0,3%. α глазури Б равняется $74,6 \cdot 10^{-7}$, а коэффициент кислотности — 1,49.

Оказалось, что глазурь Б, по сравнению с заводской борной глазурью 7, более тугоплавка, более чувствительна к газовой среде чем глазурь 7, состав которой также приводится в табл. 3, 7, 8.

Таблица 3

Рецепт глазури (в в. ч.)

- Наименование материалов	Обозначения глазури:		
	глазурь Б	глазурь 7	глазурь 8
Ф р и т т а:			
Пегматит	41,6	28,0	13,44
Каолин глуховецкий	2,2	9,0	6,28
Песок новоселовский	20,2	22,0	11,28
Сода	7,9	—	3,16
Цинковые белила	7,3	5,0	6,92
ВаСО ₃	9,9	—	3,96
Доломит	9,9	—	3,96
Мел	1,0	10,0	6,40
Бура	—	26,0	15,60
Мельничный состав:			
Фритта	93,5	90	58,1
Каолин глуховецкий	6,5	10	9,7
Песок			10,8
Пегматит			21,4

Глазурь Б выходила из горна хуже чем глазурь 7 при тех же условиях из-за недостаточной температуры обжига.

В центре и по низам горна глазурь получалась матовой или сальной. Причина — выраженная склонность к кристаллизации при медленном охлаждении <900°C. Для устранения этого явления было введено резкое охлаждение от 1110° до 750°C*. В результате такого обжига глазурь по первым двум кругам

* Выполнил и освоил обжигальщик Шигаев.

была получена с хорошим блеском и хорошим разливом, на третьем давала матовость, а по 4 кругу и в центре была тусклая.

В дальнейшем хорошие результаты были получены комбинированными ставками горнов: 1 и 2 круг заполняли изделиями с глазурью „Б“, а с 3-го круга и до центра заполняли горновой объем изделиями с борной глазурью № 7. Заполненные таким образом горны стали давать полноценную продукцию, что дало возможность заводу выполнить план. В дальнейшем при подборе режима обжига удалось заполнить горн на 50% изделиями с глазурью Б и получать изделия хорошего качества.

Термостойкость глазури Б хорошая — до 9 смен (последние температуры 190—200°C).

На заводе при фриттовании были трудности, поэтому перешли на полуфритты.

Объединением составов глазурей „Б“ и „7“ в следующем соотношении:

$$\begin{array}{l} 60\% — „7“ \\ 40\% — „Б“ \end{array}$$

была получена глазурь „8“, которая применяется в настоящее время на заводе и дает неплохие результаты.

Состав фритты и мельничный состав указаны в табл. 3.

Каково же было качество изделий?

Для сравнения приводятся также свойства фарфоровых изделий и изделий других заводов (табл. 4).

Надо отметить, что проверка качества изделий по существующим техническим условиям, исключая белизну, проводится главным образом путем осмотра. Такой подход, как по методике определения, так и по охвату определяемых свойств явно неудовлетворительный. Требования надо переработать в целях улучшения качества.

Исследованию были подвергнуты глубокие и мелкие тарелки местных заводов, одна фарфоровая тарелка чехословацкого завода и одна фаянсовая — конаковского завода имени Калининна. Результаты представлены в 4. таблице.

Толщина глазури определялась микроскопом, белизна и блеск — специальным фотозлектрическим прибором.

Микротвердость и хрупкость были определены на приборе ПМТ-3 (13).

Химическая устойчивость определялась методами, применяемыми для определения водостойкости стекла и качества глазури канализационных труб и другими методами (14).

Для определения качества поверхности применялся метод отражения глазурой нити электрической лампочки накаливания (3) и использовался профилометр Киселева КВ-4 (табл. 10).

Физико-химические свойства фарфоровых и фаянсовых глазурных покрытий

№ п. п.	Образцы Свойства	Фарфор			Фаянс	
		Фарф.- фаянс. завода (РФФз)	Фарфоро- ного завода (РФз)	Чехосло- вацкого зав.	РФФз	Кона- ков- ского зав.
1	Толщина глазури в мм	0,03— 0,09	0,04— 0,15	0,08— 0,18	0,09— 0,18	0,05
2	Белизна от белизны барит. пластинки в %	66	74	78	85 88*	87 90*
3	Блеск в % (от блеска зеркала)	8,8	9,7	9,2	7,8	8
4	Микротвердость в кг/мм ²	610	590	555	520	510
5	Микрохрупкость (нагрузка в г при появлении трещин) . . .	200	200	100	100	100
6	Химическая устойчи- вость:					
	а) водоуст.-выщел. (5 час. кип.) Na ₂ O с 1 дм ² в мг. гидролит. класс	0,028 I	0,026 I	—	0,02 I	0,024 I
	б) кислотоустойчи- вость	отл.	отл.	отл.	отл.	отл.
	в) щелочестойчивость	„	„	хорошая	посредст.	поср.
7	Термическая стой- кость — быстрое ох- лаждение Δt°С	250	250	340	200	175
8	Качество поверхности, классы	II	II	I/II	II	I

Остальные свойства, указанные в табл. 6, определялись обычными методами.

Из данных, указанных в табл. 4, видно, что по полученным показателям все образцы соответствует требованиям для фаянсовых изделий. Однако качество изделий надо и можно повысить улучшением качества поверхности (исключая фаянс Конаковского завода). Как этого достичь? Необходимо применять более качественное сырье, пользоваться добавкой качественных электролитов к глазурному шликеру, подобрать правильный состав глазури и правильно вести обжиг.

* белизна черепка без глазури.

На наших заводах причиной снижения качества является и недостаточный контроль сырья. Больше внимания следовало бы уделить химическим и петрографическим анализам сырья.

Кроме шихтового состава завод обязательно должен знать и химический — процентный и молекулярный состав массы и гла-

Таблица 5
Химический состав фарфоровых и фаянсовых масс и глазурей в %

Обозначения масс и глазурей Окислы	Фарфор				Фаянс			
	РФФз		РФз		РФФз		Конаковский *	
	масса	глазурь	масса	глазурь	масса	глазурь	масса	глазурь
Na_2O	0,91	0,87	1,01	0,705	0,5	5,95	0,10	8,31
K_2O	2,13	1,91	1,98	1,34	1,26	2,55	0,96	2,23
CaO	0,44	6,68	0,41	4,45	0,41	5,15	0,52	4,43
BaO	—	—	—	—	—	3,30	—	—
MgO	0,34	3,61	0,33	2,79	0,3	0,90	0,23	0,80
ZnO	—	2,12	—	1,96	—	6,40	—	—
Al_2O_3	23,95	13,05	24,00	13,91	21,08	11,35	25,02	10,35
Fe_2O_3	0,35	0,21	0,29	0,205	0,43	не опр.	0,63	0,36
SiO_2	71,48	75,33	71,66	74,40	75,69	58,40	72,0	58,79
B_2O_3	—	—	—	—	—	6,00	—	4,60
TiO_2	0,4	0,22	0,32	0,245	0,33	—	0,54	0,11
SrO	—	—	—	—	—	—	—	10,00
SO_3	—	—	—	—	—	—	—	0,11

Таблица 6
Молярный состав фарфоровых и фаянсовых масс и глазурей

Обозначение масс и глазурей Окислы	Фарфор				Фаянс			
	РФФз		ФРз		РФФз		Конаковский	
	масса	глазурь	масса	глазурь	масса	глазурь	масса	глазурь
Na_2O	0,278	0,07	0,305	0,05	0,236	0,28	0,06	0,379
K_2O	0,426	0,10	0,407	0,07	0,352	0,076	0,382	0,067
CaO	0,148	0,34	0,134	0,38	0,206	0,29	0,345	0,224
BaO	—	—	—	—	—	0,06	—	—
MgO	0,148	0,34	0,154	0,36	0,206	0,064	0,213	0,056
ZnO	—	0,15	—	0,14	—	0,23	—	—
Al_2O_3	4,35	0,67	4,13	0,7	6,2	0,33	0,131	0,286
Fe_2O_3	0,04	0,02	0,04	0,06	0,09	—	0,146	0,006
SiO_2	21,87	6,45	22,70	6,30	36,7	2,84	44,944	2,769
B_2O_3	—	—	—	—	—	0,13	—	0,186
TiO_2	—	—	—	—	—	—	0,251	0,004
SrO	—	—	—	—	—	—	—	0,274

* Заводские данные

зури. Такие данные по нашим местным заводам и фаянсовому заводу им. Калинина представлены в табл. 5—6. У исследованного фарфора $\alpha_{20-40^\circ} = 48 \cdot 10^{-7}$.

Из представленных данных видно, что составы фарфоровых масс и глазурей наших обоих заводов мало чем отличаются, а составы приведенных фаянсовых масс и глазурей значительно отличаются. Фарфоровые и фаянсовые глазури относятся к глазурям с длинным интервалом плавления. Для улучшений качества изделий впредь РФФ заводу следовало бы больше внимания уделять определению механической прочности и петрографическому контролю изделий.

Химический состав фаянсовых

№№ п. п.	Обозначение глазури	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	BaO	SrO	MgO	ZnO
1	Б	—	0,256	0,077	0,181	0,129	—	0,113	0,244
2	Б ₁	—	0,256	0,077	0,181	0,129	—	0,113	0,244
3	М ₇	—	0,256	0,077	0,181	0,129	—	1,113	0,244
4	Б ₂	—	0,256	0,077	0,181	0,129	—	0,113	0,244
5	Б ₃	—	0,256	0,077	0,181	0,129	—	1,213	0,244
6	Б ₄	—	0,256	0,077	0,181	0,129	—	0,113	0,244
7	Б ₅	—	0,256	0,077	0,181	0,129	—	0,113	0,244
8	Б ₆	—	0,256	0,077	0,181	0,129	—	0,113	0,244
9	М ₁	—	0,256	0,077	—	0,129	—	0,294	0,244
10	М ₂	—	0,256	0,077	0,294	0,129	—	—	0,244
11	М ₄	0,015	0,256	0,077	0,181	0,129	—	0,113	0,244
12	М ₅	—	0,256	0,077	—	0,129	0,181	0,113	0,244
13	М ₆	—	0,256	0,077	0,181	0,07	0,059	0,113	0,244
14	М ₃	—	0,32	0,18	0,50	—	—	—	—
15	А	—	0,2	—	0,1	0,4	0,3	—	—
16	7	—	0,32	0,07	0,37	—	—	—	0,24
17	8	—	0,28	0,076	0,29	0,06	—	0,064	0,23
18	Конаковская	—	0,379	0,067	0,324	—	0,274	0,056	—
19	Ш ₁	0,06	0,353	0,03	0,179	—	0,295	0,083	—
20	Ш ₁₊₁₀	0,06	0,352	0,029	0,18	—	0,295	0,083	—
21	Ш ₂	—	0,293	0,072	0,14	—	0,214	0,069	0,218
22	Ш ₄	0,076	0,354	0,01	0,167	—	—	0,08	—
23	Ш ₁₋₁	0,135	0,325	0,027	0,165	—	0,272	0,076	—
24	Ш ₁₊₂	0,057	0,335	0,045	0,171	—	0,28	0,112	—
25	Ш ₁₋₁₊₁₀	0,135	0,324	0,027	0,166	—	0,271	0,077	—
26	Ш ₁₋₂	0,058	0,34	0,029	0,173	—	1,166	0,08	0,15
27	Pb	—	0,127	0,029	0,31	—	—	0,003	0,108
28	Pb+5	—	0,126	0,029	0,31	—	—	0,003	0,108
29	J ₆	0,451	—	0,299	0,14	—	—	0,109	—
30	J ₈	0,45	—	0,298	0,142	—	—	0,107	—
31	J ₆₊₁₀	0,14	0,453	0,159	0,139	—	—	0,109	—
32	J ₈₊₁₀	0,134	0,452	0,158	0,14	—	—	0,109	—

3. ОПЫТЫ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

Для улучшения качества фаянсовых изделий исследования проводились в нескольких направлениях и испытанные составы представлены на табл. 7 и 8.

Все эти глазури можно разделить на 6 групп.

I группа — щелочно-щелочноземельные — Zn и Ba содержащие глазури.

К этой группе относятся глазури производные глазури „Б“. Научным и заводским работникам удалось разработать этот состав „Б“ фаянсовой глазури, давшей неплохие результаты

Таблица 7

глазурей в молях

PbO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	F	Примечание
—	0,23	2,52	—	—	100 % фритта
—	0,23	2,52	—	—	В шихту вводится 0,2% (NH ₄) ₂ SO ₄
—	0,23	2,52	—	—	Часть SiO ₂ вводится в виде трепела.
—	0,23	2,52	—	—	93,5% фритты + 6,5% каолина
—	0,23	2,52	—	—	98,0% фритты + 2% бентонита
—	0,23	2,52	—	—	полуфритта
—	0,23	2,52	—	0,362	CaF ₂ как мельничная добавка.
—	0,23	2,52	—	0,362	100% фритта.
—	0,23	2,52	—	—	100% фр., CaO мол. замещен на MgO
—	0,23	2,52	—	—	„ MgO „ „ „ CaO
—	0,23	2,49	—	—	„ 0,6% SiO ₂ „ „ Li ₂ O
—	0,23	2,52	—	—	„ CaO „ „ SrO
—	0,23	2,52	—	—	„ часть BaO мол. замещ. на SrO
—	0,52	2,4	—	—	„ литерат. состав.
—	0,32	3,0	—	—	„ „ „
—	0,44	3,2	0,53	—	„ бывш. заводская глазурь
—	0,33	2,84	0,13	—	„ зав. глазурь.
—	0,286	2,769	0,186	—	заводская глазурь
—	0,217	2,74	—	—	100% фритта, рек. ГИКИ
—	0,313	2,93	—	—	Ш ₁ + 10% каолина.
—	0,149	2,047	—	—	100% фр., рек. ГИКИ.
—	0,169	2,65	—	—	100% фр., опытная заводская.
—	0,20	2,48	—	—	„ в Ш ₁ 1% SiO ₂ зам. на Li ₂ O
—	0,214	2,65	—	—	Ш ₁₋₁ + 2% бентонита.
—	0,289	2,66	—	—	„ + 10% каолина.
—	0,21	2,65	—	—	„ в Ш ₁ 5% SrO и ZnO.
0,42	0,17	2,24	—	—	100% фр., бывшая заводская
0,419	0,22	2,35	—	—	Pb + 5% каолина.
—	0,432	4,25	—	—	100% видонзм. литер. состав.
—	0,568	4,54	—	—	J ₆ + 10% каолина.
—	0,433	4,28	—	—	100% фр., видонзм. лит. состав.
—	0,548	4,33	—	—	J ₈ + 10% каолина.

Химический состав фаянсовых глазурей в %

№ п. п.	Шифр глазури	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	BaO	SrO	MgO	ZnO	PbO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	F
1	Б		6,30	2,80	4,0	7,80		1,80	7,80		9,50	60,0		
2	Б ₁		6,30	2,80	4,0	7,80		1,80	7,80		9,50	60,0		
3	МVII		6,30	2,80	4,0	7,80		1,80	7,80		9,50	60,0		
4	Б ₂		6,30	2,80	4,0	7,80		1,80	7,80		9,50	60,0		
5	Б ₃		6,30	2,80	4,0	7,80		1,80	7,80		9,50	60,0		
6	Б ₄		6,30	2,80	4,0	7,80		1,80	7,80		9,50	60,0		
7	Б ₅		6,0	2,72	3,94	7,72		1,71	7,56		9,10	58,6		2,55
8	Б ₆		6,0	2,72	3,94	7,72		1,71	7,56		9,10	58,6		2,55
9	M ₁		6,25	2,84	—	8,04		5,47	7,85	—	9,45	61,0		
10	M ₂		6,14	3,78	6,43	7,89		—	7,70	—	9,29	59,8		
11	M ₄	0,6	6,30	2,80	4,0	7,8		1,80	7,8	—	9,50	59,4		
12	M ₅		5,96	2,92	—	7,69	7,20	1,70	7,5	—	9,03	58,2		
13	M ₆		6,25	2,85	4,08	4,32	2,52	1,77	7,84	—	9,47	60,9		
14	M ₃		7,60	6,48	10,70	—	—	—	—	—	20,22	55,0		
15	A		4,78	—	1,92	18,77	9,53	—	—	—	10,00	55,2		
16	7		5,7	2,0	6,20	—	—	—	5,70	—	13,3	56,3	10,3	
17	8		5,9	2,33	5,15	3,30	—	0,90	6,40	—	11,35	58,4	6,0	
18	Кона-ковская		8,31	2,23	4,43	—	10,0	0,80	—	Fe ₂ O ₃ 0,36	10,35	58,79	4,6	SO ₂ 0,11
19	Ш _{—1}	0,7	8,5	1,1	3,9	—	11,9	1,3	—	—	8,6	64,0	—	—
20	Ш _{—1+10}	0,65	7,83	1,01	3,62	—	10,96	1,21	—	—	11,49	63,23	—	—
21	Ш _{—2}		8,5	3,2	3,7	—	10,4	1,3	8,1	—	7,1	57,7	—	Fe ₂ O ₃ 0,4
22	Ш _{—1}	0,93	8,8	0,37	3,74	—	13,0	1,29	—	—	6,96	64,51	—	—
23	Ш _{—1-1}	1,7	8,5	1,1	3,9	—	11,9	1,3	—	—	8,6	63,0	—	—
24	Ш _{—1+2}	0,68	8,26	1,68	3,83	—	11,57	1,79	—	—	8,67	63,52	—	—
25	Ш ₁₋₁₊₁₀	1,57	7,83	1,01	3,62	—	10,96	1,21	—	—	11,49	62,31	—	—
26	Ш _{—1-2}	0,7	8,5	1,1	3,9	—	6,9	1,3	5,0	PbO 33,20	8,6	64,0	—	—
27	Pb		2,77	0,96	6,19	—	—	0,04	3,11	33,20	6,12	47,61	—	—
28	Pb+5		2,66	0,92	5,95	—	—	0,04	2,98	31,83	7,73	47,89	—	—
29	J _{—6}	3,81	—	7,99	2,22	—	—	1,25	—	—	12,45	72,8	—	—
30	J _{—6+10}	3,65	—	7,65	2,07	—	—	1,20	—	—	15,04	70,86	—	—
31	J _{—8}	1,16	7,79	4,18	2,17	—	—	1,22	—	—	12,24	71,24	—	—
32	J _{—8+0}	1,13	7,17	3,85	2,02	—	—	1,07	—	—	14,85	69,91	—	—

при температуре обжига от 1100°C и выше. Недостаток — сравнительно высокая температура обжига и строгое требование соблюдать определенный режим обжига, чтобы устранить кристаллизацию.

Целью дальнейших исследований было выяснить пути снижения температуры обжига и улучшения качества изделий.

Группа составов от 1—6 одинаковы, меняется только способ изготовления глазури (см. табл. 7) и сырье, а в 7 и 8 — вводился CaO в виде CaF₂, то как мельничная добавка, то сфритованный.

2. группа — замещенные глазури „Б“.

M_1 — CaO замещен на MgO

M_2 — MgO замещен на CaO

M_4 — 0,6% SiO₂ замещен на Li₂O

M_5 — CaO замещен на SrO

M_6 — часть BaO замещен на SrO

M_3 — упростился состав: Na, K, Ca, много Al₂O₃ и SiO₂

3. группа — малощелочные и борные глазури:

А — снизилось количество щелочей, но зато вводилось много щелочноземельных окислов;

7 — борная глазурь, которая раньше применялась на заводе,

8 — теперь на заводе примен. глазурь: 40% глаз. Б + + 60% глаз. 7.

4. группа — составы, которые подобраны на базе составов ГИКИ — обозн. „Ш“, представленные заводу т. Ю. Штейнберг.

5. группа — Pb глазури для сравнения.

6. группа — простые литиевые глазури.

Исследуемым глазурям определялся целый ряд физико — химических свойств, качество поверхности и микроструктура — по методам, описанным в литературе (11, 12, 15—19) и визуально. Глазури с очень хорошим блеском обозначены цифрой 3. Кроме того некоторым образцам указан блеск в % от блеска Pb глазури.

Особенно большое внимание было обращено на однократный обжиг в температурном перепаде (19), дающий много ценных указаний о свойствах испытуемой глазури.

Результаты исследований представлены в таблицах 9—11.

Из таблицы 9 видно, что химическая устойчивость фритт колеблется в широких пределах. Самыми устойчивыми являются фритты 1 группы, а наименее устойчивыми — свинцовые. Sr — содержащие фритты занимают промежуточное положение.

Коэффициент термического расширения колеблется также в широких пределах. У некоторых α больше фаянсовой массы, у некоторых меньше, у некоторых совпадение с расчетными данными удовлетворительно хорошее, а у некоторых значительные расхождения.

Термическая стойкость у большинства глазурных покрытий хорошая, наилучшей обладает малоборная глазурь „8“, теперь применяемая на Рижском фарфоро-фаянсовом заводе.

Оптимальная температура наплавления глазури при хорошей ее термической стойкости, судя по образцам, обожженным в температурном перепаде, колеблется от 990 (Ш₄) до > 1100°C.

Физико-химические свойства

№№ п. п.	Обозначение глазури или фритты	Химическая устойчивость фритты методом порошка-гидролитический класс	Коэффициент термического расширения $\alpha_{20-400} \cdot 10^7$		Температура размягчения °С	Свойства в	
			расчетный по Аппену	экспериментальный		спекание	Появление блеска (нижн. предел)
1	Б	III	78,3	71,8	615	620	—
2	Б ₁	III	78,3	72,0	585	630	710
3	М ₇	I	78,3	76,0	625	680	730
4	Б ₂	III	78,3	74,3	585*	690	—
5	Б ₃		78,3		630*	640	750
6	Б ₄		78,3		618*	590	—
7	Б ₅	II	89,5	72,4	575*	750	—
8	Е ₆	II			615	770	—
9	М ₁	I	74,9	72,8		500	—
10	М ₂		80,4	67,7	635	660	770
11	М ₄	III				~700	—
12	М ₅	III	79,7	73	680	750	—
13	М ₆	III	77,6	50,9	660	650	—
14	М ₃	III	89,4	63,0	705	810	—
15	А	III	73,4	64,7	610	715	820
16	7	IV				670	840
17	8		70,3	64,4		680	—
18	Конаковская		81,3	78		670	—
19	Ш ₁	III	84,4	78,5	549	660	720
20	Ш ₁₊₀					680	—
21	Ш ₂	IV	90,0	85,8		680	730
22	Ш ₄		75,4	74,6	570	700	730
23	Ш ₁₋₁	IV	90,8	85,4		600	640
24	Ш ₁₋₁₊₂					580	660
25	Ш ₁₋₁₊₁₀					700	—
26	Ш ₁₋₂	IV				650	690
27	Pb	V	72,1	69	512	680	780
28	Pb+5					750	955
29	J ₆	IV	68,5	72		640	—
30	J ₆₊₁₀					790	—
31	J ₈		75,4	69,7		600	750
32	J ₈₊₁₀					740	—

* Фритты без мельничных добавок.

фаянсовых фритт и глазурей

температурном градиенте °С			допустимый интервал наплавления	Качество поверхности при максимальной температуре по Штегеру категория	Термическая стойкость °С	Микротвердость кг/мм ²	Сопротивление растяжению кг/мм ²	Коэффициент изгибности
кристаллизация	оптимальная температура наплавления							
начало	конец							
—	970	1050	990 ≥ 1120	II	160	501	3,6	1,49
710	965	1040	990 ≥ 1120	I	170		4,0	1,49
730	980	1040	990 ≥ 1150	I	180	519	6,5	1,49
—	990	1090	1040 ≥ 1120	I	160	550	2,6	1,59
750	970	1050	990 ≥ 1120	I	160	460	8,3	1,49
—	1000	> 1120	1070 ≥ 1120	III	160	460		1,49
—	1040	> 1120	> 1120	III	170	500	4,3	1,7
—	1060	1110	1080—1120	II/III	160	570	3,6	1,7
—	930	1050	980 ≥ 1150	II	170	576	4,2	1,49
950	1130	> 1160	a) 820 ≥ 940 б) > 1150	III				1,49
—	940	1090	1040 ≥ 1100	II	180			1,49
—	1000	1060	1020 ≥ 1100	II	170	517	5,2	1,49
—	960	1040	1010 ≥ 1100	I	170	572	5,9	1,49
—	1030	> 1100	> 1100	III	180		4,0	0,95
820	1000	1070	1030 ≥ 1120	I	170	490	4,0	1,52
840	920	1000	960 ≥ 1100				9,3	1,61
—	980	1050	1000 ≥ 1100	II	200	545		1,49
—	960	1050	980 ≥ 1100	I	100			1,63
720	960	1010	980—1030	II			7,6	1,66
—	960	> 1120	1020 ≥ 1100	III	160	540		1,51
810	910	770	a) 740—800 б) 910—1020	III		560	8,1	1,41
830	920	790	a) 850—820 б) 930—1150	II I				1,77
690	970	1050	1020 ≥ 1100	I			7,4	1,55
660	920	1000	1000 ≥ 1100					1,62
—	1020	1070	1060 ≥ 1120	II	170	470		1,43
740	880		1090 ≥ 1120	II			8,0	1,63
800	1060	1090	1040 ≥ 1120	II	160	580	7,5	1,48
955	980	1000	980—1100		170	520		1,41
—	920	1000	950 ≥ 1100	II			8,2	1,83
—	990	> 1100	> 1100	IV	160	560		1,67
750	850	1020	920—1070	II			8,3	1,87
—	920	> 1100	> 1100	IV	172	568		1,64

Качество поверхности и микроструктура

№№ п. п.	Обозначение глазури	Толщина глазурного покрытия в мм	Качество поверхности		Блеск		Количество кристаллов на поверхности	Светопреломление
			относительная оценка	класс	относительная оценка	%		
1	Б	0,08	3		3		3	1,531
2	Б ₁	0,05	3	10a	3	51	0	1,524
3	М ₇	0,03	3		3		2	1,545
4	Б ₂	0,05	2	9b	3	51	0	1,551
5	Б ₃	0,05	1		3		2	1,524
6	Б ₄	0,05	2		2		3	1,535
7	Е ₅	0,08	1		2		0	1,541
8	Е ₆	0,13	2		2		2	1,551
9	М ₁	0,14	3		2		3	1,524
10	М ₂	0,14	1		2		0	1,553
11	М ₄	0,03	2		3		1	1,502
12	М ₅	0,08	3		3		3	1,538
13	М ₆	0,18	3		3		0	1,545
14	М ₃	0,08	2		2		1	1,538
15	А	0,08	3		3		3	1,534
16	7		2	8б	3	70		
17	8	0,04	3		3		2	1,524
18	Ш ₁		1	10б	2	62		
19	Ш ₂		1	9a	1	58		
20	Ш ₄		3		3			
21	Ш ₁₋₁		3	12a	3	57		
22	Ш ₁₋₂		1	9б	2	57		
23	Ш ₁₊₁₀	0,195	1		2		0	1,553
24	Ш ₁₋₁₊₁₀	0,29	3		3		3	1,524
25	Pb	0,17	3	9b	3	73	3	1,553
26	Pb+5	0,03					0	
27	J ₆		3	8б	3	65		
28	J ₆₊₁₀	0,16	2		2		3	1,496
29	J ₈		2	8б	3	56		
30	J ₈₊₁₀	0,26	1		2		3	1,502
31	Конаковская (зав.)	0,05		12a	3			1,498
32	РФФЗ фаянс	0,07		10б	3		0	1,502
33	РФФЗ фарфор	0,13		10б	2		2	1,495
34	РФЗ фарфор	0,07		11b	2			1,502
35	Чехослов. фарфор	0,18		11б	3			1,495

Обозначения: 0—нет, 1—мало, 2—среднее, 3—много, сильный,

фарфоровых и фаянсовых глазурей

Навоны	Степень гомогенности толщи глазури	Количество			Кристаллы		Воздействие глазури на черепок	Промежуточный слой	Распределение газовых пузырей		
		стекла	газа	крист.	первичные	вторичные			равномерное	Неравномерное	массовая концентрация
3	2	1	2	3	—	+	1	1	+	—	БЦН
3	2	1	3	3	—	+	1	3	+	—	Н
3	3	3	3	1	—	+	3	3	—	+	Н
3	2	2	0	2	—	+	3	2	—	—	—
3	3	3	2	1	+	+	3	3	+	—	Ц
3	2	1	3	3	+	+	2	2	—	+	ЦВ
0	2	2	2	2	—	+	1	2	—	+	Н
3	2	1	2	3	—	+	3	2	—	+	ЦО
2	2	2	1	2	—	+	2	2	—	+	ЦН
0	1	1	3	3	—	+	1	2	—	+	Н
0	3	3	0	1	—	+	2	2	—	—	—
3	2	2	3	2	+	+	2	3	—	+	Ц
0	1	1	3	3	—	+	1	1	—	+	Ц
0	3	3	3	1	—	+	3	3	—	+	ЦН
3	1	1	2	3	+	—	2	2	+	—	ВЦ
0	3	3	2	2	+	—	3	2	—	+	Ц
1											
1											
0											
0											
2											
0	2	2	2	2	+	+	2	3	—	+	ЦН
0	2	1	3	3	+	+	1	1	—	+	НЦ
3	3	1	2	3	+	+	2	2	—	+	ЦВ
	1	3	0	0	—	—	2	2	—	—	—
0	2	1	2	3	+	+	2	2	—	+	ЦН
3	2	3	1	0	—	—	1	1	—	+	ВЦН
0	1	3	0	0	—	+	3	3	—	—	—
0	1	1	0	3	+	+	2	2	—	—	—
3	2	2	1	2	+	+	1	2	+	—	ВЦН
3	2	2	1	2	+	+	1	2	+	—	Н
0	2	1	1	2	+	+	2	2	+	+	ЦН

хороший, — нет, + есть, В — верх, Ц — центр, Н — низ.

Воздействие различных фаянсовых глазурей на керамические краски

ММ. П. II.	Шифр глазури	Сиреневая К-15	Светлоно-ричная К-29	Зеленая К-19	Коб. синий 109	Желтая 25	Красная 26	Оранжевая 24	Горчичная 35	Ультра-рин 128 Д	Зеленая 3
1	Б	+	-	-	-	++	++	-	-	-	-
2	Б ₁	++	+	-	-	++	++	-	-	-	-
3	М ₇	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	Б ₂	+	+	-	-	-	++	-	-	-	-
5	Б ₃	+	+	-	-	-	++	-	-	-	-
6	Б ₄	++	+	-	-	+	++	-	-	-	-
7	Е ₅	+	+	-	-	-	++	-	-	-	++
8	Е ₆	+	-	-	-	-	++	-	-	-	+
9	М ₁	-	-	-	-	-	++	-	-	-	-
10	М ₂	-	-	-	-	-	++	-	-	-	-
11	М ₃	-	-	-	-	-	++	-	-	-	-
12	М ₄	-	-	-	-	-	++	-	-	-	-
13	М ₅	-	-	-	-	-	++	-	-	-	-
14	М ₆	-	-	-	-	-	++	-	-	-	-
15	А	+	+	-	-	-	++	-	-	-	-
16	7	-	-	-	-	-	++	-	-	-	-
17	8	++	+	-	-	-	++	-	-	-	-
18	Ш ₁₊₁₀	-	-	-	-	-	++	-	-	-	-
19	Ш ₁₋₁₊₁₀	-	-	-	-	-	++	-	-	-	-
20	Ж ₆₊₁₀	-	-	+	+	+	++	-	-	+	+
21	Ж ₈₊₁₀	-	-	+	+	+	++	-	-	+	+
22	Pb	-	-	-	-	-	++	-	-	-	-
23	Pb+5	-	-	-	-	-	++	-	-	-	-

Обозначения: ++ — сильное воздействие; + — слабое воздействие; — — незаметное воздействие.

Результаты показывают, что снижение оптимальной температуры наплавления, по сравнению с заводской глазурью „Б“ (в виде полуфритты — Б₄) при прочих хороших показателях достигается:

- 1) снижением количества мельничных добавок (Б₁, Б₃), т. е. увеличением количества фритты;
- 2) применением трепела (М₇);
- 3) замещением CaO на SrO ((М₅, М₆);
- 4) снижением количества щелочей и введением большого количества BaO и SrO (А);
- 5) применением Sr—Li глазури (Ш₁₋₁).

Для выяснения зависимости физико-химических свойств глазури и их структуры (см. табл. 10), ниже приводятся исследования микроструктуры некоторых составов глазури.

По характеру воздействия на черепок их можно разделить на 3 группы.

Группа I. Глазури мало влияющие на контакт, почти не входящие в соединение с черепком.

Типичными из них являются следующие:

1. Глазурь J_{-8+10} . Гомогенная, чистая, без включений, но пузырьков много, расположены они по всей толще глазури. Промежуточный слой не заметен. Контакт ровный (Рис. 1)

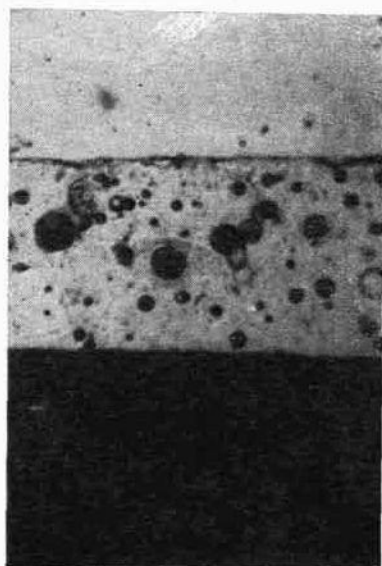


Рис. 1. Микрофотография шлифа глазури. J_{-8+10} 140x.

2. Глазурь M_5 . Гомогенная, без включений, пузырьков немного. Промежуточный слой не заметен. Контакт ровный (рис. 2).

Группа II. Глазури с сильным воздействием на черепок и способствующие образованию промежуточного метаморфизованного слоя.

1. Глазурь Конаковская. Чистая, гомогенная, с широким метаморфизованным слоем контактной зоны и образованием щетки муллитовых иголок в промежуточном слое (рис. 3).

2. Глазурь Б. Чистая, гомогенная, без включений, пузырьков много, расположены они по всей толще глазури. В промежуточном слое заметна обильная кристаллизация (рис. 4).

3. Глазурь Рв₊₅. Гомогенная с интенсивным образованием промежуточного слоя. Активное действие глазури на черепок заметно на глубину 0,024 мм (Рис. 5).

4. Глазурь Б₂. Особенно интенсивно воздействовала на черепок, образовались „карманы“ заполненные оплавленным кварцем с тридимитовыми и кристобаллитовыми зонами и глазурью. На контактной зоне заметны кристаллы. В глазури наблюдаются единичные скопления мелких иголочек муллита (рис. 6).

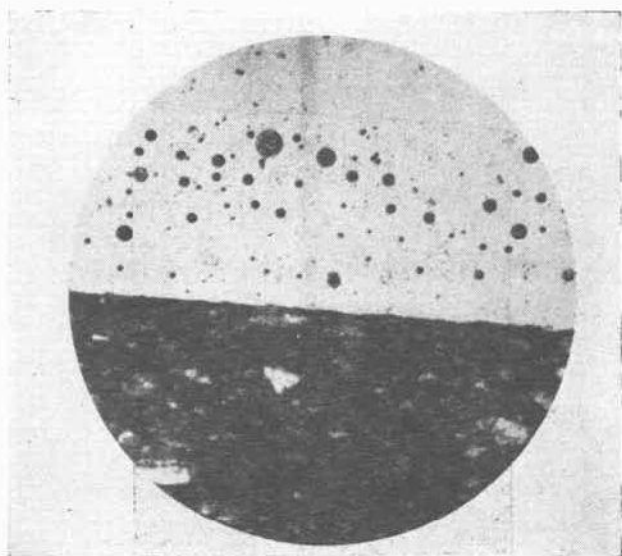
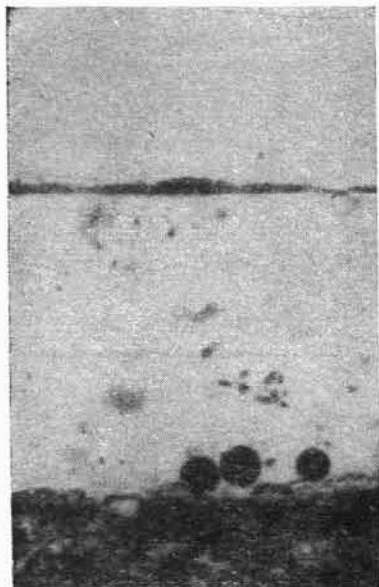


Рис. 2. Микрофотография шлифа глазури М₅. 65х.

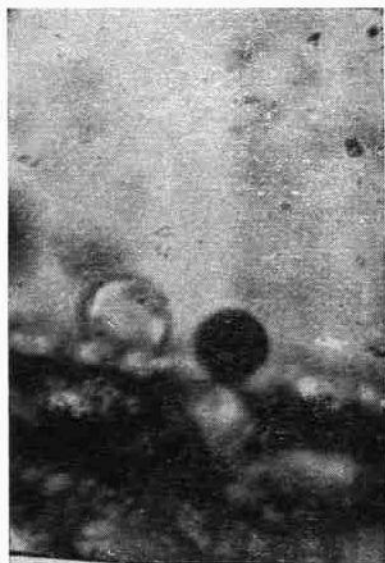
5. Глазурь Ш₂₊₁₀. Влияние глазури на черепок заметно по сильно метаморфизованной зоне контакта и обильной кристаллизацией вторичных минералов. В глазури заметны крупные пузырьки и небольшие хлопья с муллитовыми иголочками (рис. 7).

6. Глазурь Б₄. Контактная зона неровная, но метаморфизация не проникла глубоко в черепок, в тоже время процесс образования промежуточного слоя выражен обильным образованием вторичных минералов. В глазури видны муллит и оплавленные зерна кварца (рис. 8).

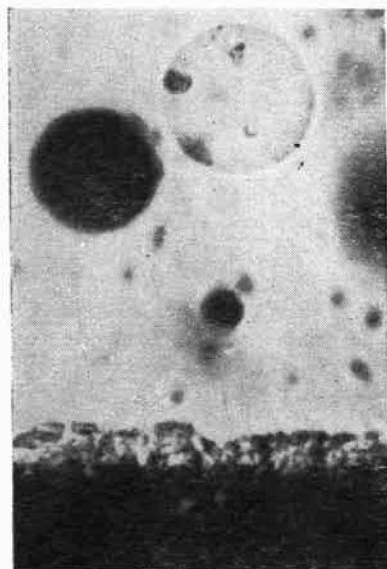
Группа III. Глазури с хорошей кристаллизационной способностью и образованием контактного промежуточного слоя.



Р и с. 3-а Микрофотография шлифа
Конаковской глазури: а) общий
вид 65х.



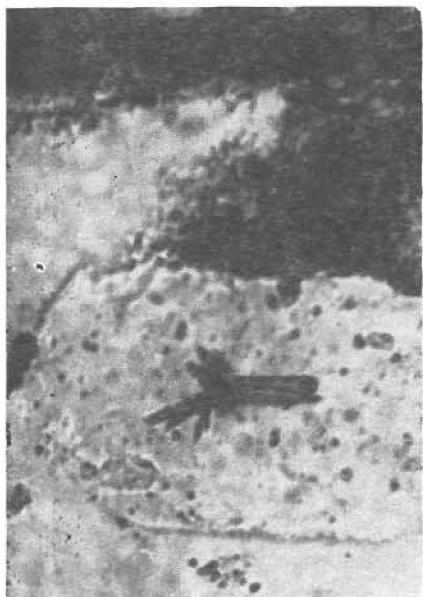
Р и с. 3-б Микрофотография шлифа
Конаковской глазури: б) деталь
1020х



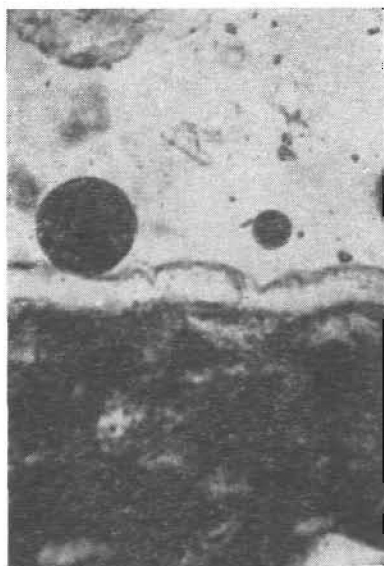
Р и с. 4. Микрофотография шлифа
глазури Б. 340х



Р и с. 5. Микрофотография шлифа
глазури Pb₅. 680х



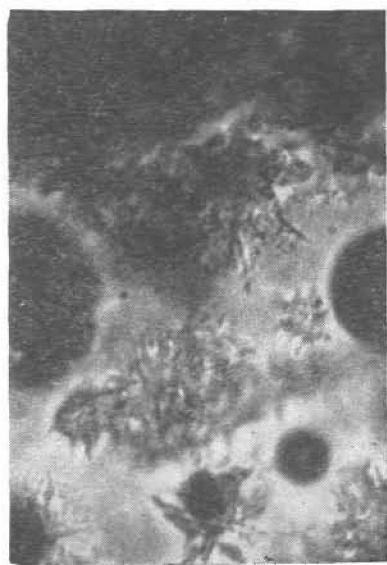
Р и с. 6. Микрофотография шлифа глазури Б₂ 680х



Р и с. 7. Микрофотография шлифа глазури Ш₂₊₁₀ 140х



Р и с. 8. Микрофотография шлифа глазури Б₄ 340х



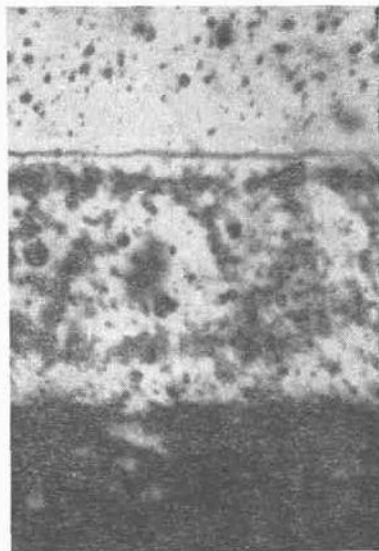
Р и с. 9. Микрофотография шлифа глазури Е₆ 680х

1. Глазурь B_6 — с добавкой фтора, который вызывает кристаллизацию нескольких минералов одновременно: силикатов Ca, Mg, Zn и Ba. Минералы образуются в виде игл, сферолитов и зерен и заполняют равномерно всю толщу глазури. Пузырьки крупные, расположены по всей глазури. (рис. 9).

2. Глазурь M_1 — с добавкой окиси магния, которая способствует кристаллизации силиката Ca и Mg. Кристаллы образуют звездообразные агрегаты, равномерно расположенные по всей глазури. Влияние глазури на черепок интенсивное. Рельеф



Р и с. 10. Микрофотография шлифа глазури M_1 130x



Р и с. 11. Микрофотография шлифа глазури M_3 65x

контактной зоны неровный, черепок сильно изменен с образованием промежуточного слоя (рис. 10).

3. Глазурь M_3 — с повышенным содержанием CaO, дает крупные кристаллы волластонита и мелкие иголочки муллита. Минералы заполняют глазурь сплошным слоем, образуя плотную сетку. Влияние глазури на контактную зону очень сильно выражено, с широким поясом метаморфизации и образованием кристаллов. Пузырьки крупные, редкие, сидящие на контактной зоне. (рис. 11).

III. Глазури с добавкой фтора (CaF_2), с повышенным содержанием окисей магния и кальция, обладают хорошей кристал-

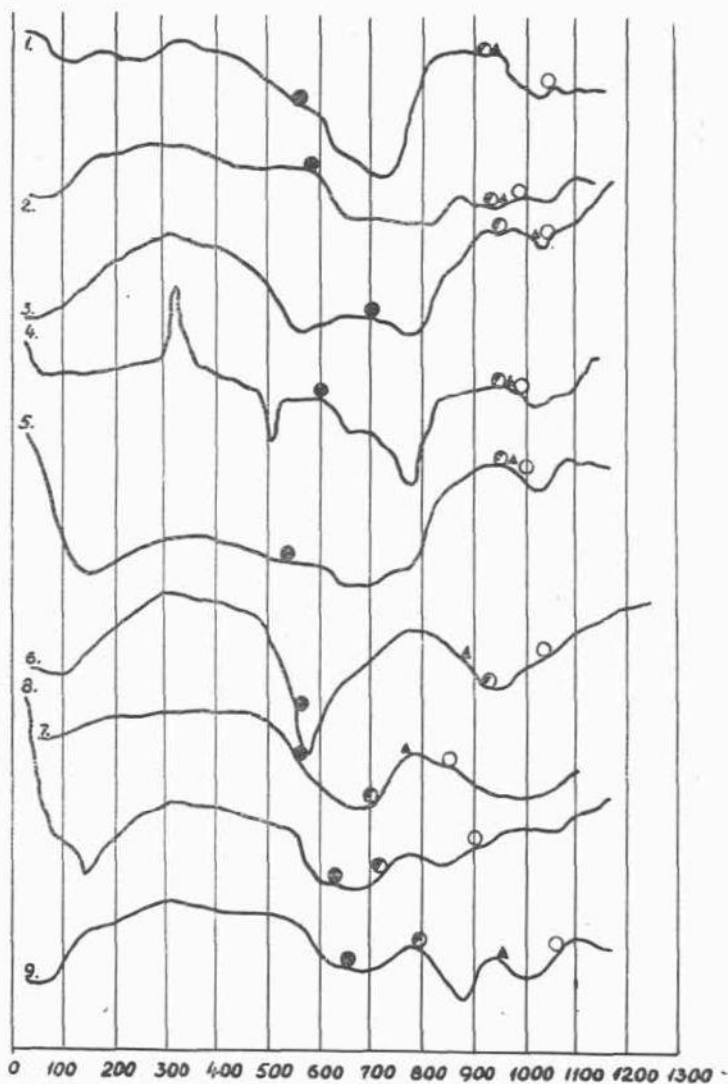


Рис. 12. Термограммы фритт исследованных глазурей.

Обозначения: 1 — глаз. В; 2 — глаз. В₁; 3 — глаз. В₂;
4 — глаз. В₃; 5 — глаз. В₄; 6 — глаз. 8; 7 — глаз. J₁;
8 — глаз. Ш₂; 9 — глаз. Рв.

● температура спекания; ● температура
появления блеска; ○ оптимальная температура обжига;
▲ максимальная температура кристаллизации.

лизационной способностью и сильным воздействием на контактную зону.

Для выяснения воздействия исследованных глазурей на разные керамические краски Дулевского завода, последние наносились на черепок в виде тонких полос, затем образцы глазурировались разными глазурями и обжигались в фаянсовом горне при температуре $\sim 1100^\circ\text{C}$. После обжига степень воздействия установлена визуально и результаты представлены в таблице II.

Из таблицы 11 видно, что наименьшее воздействие на подглазурные краски наблюдается у свинцовых глазурей, затем следуют стронциевые глазури.

В таблице 10 представлены данные о качестве поверхности и микроструктуре фаянсовых глазурей.

Гладкость поверхности выражается классами 8 в — 12 а. Лучшая поверхность у Конаковской стронциевой и III_{1-1} глазури.

Кислотоустойчивость у всех глазурей отличная, а щелочустойчивость различная и она сильно зависит от температуры обжига.

Степень однородности толщи глазури разная, также и воздействие на черепок и распределение газовых пузырьков.

Из приведенных описаний микроснимков можно сделать следующие выводы:

I. а) некоторые глазури со сложным составом,

б) глазури с большим содержанием щелочей, глинозема и кремнезема, обладают пониженной реакционной способностью, вследствие чего образуется мало заметный промежуточный слой.

II. Глазури, содержащие Sr, Pb и мельничные добавки, сильно воздействуют на черепок, метаморфизуя его, и способствуют образованию промежуточного слоя.

Из приведенных данных видно, что у большинства глазурей наблюдается промежуточный слой. Характер этого слоя различный:

а) полностью однородный — стекловидный и прозрачный,

б) с большим и меньшим количеством кристаллов (воластонит, муллит и др.).

Характерно, что часто цек образуется у тех образцов, у которых не развит промежуточный слой (M_2 — табл. 10).

Для исследования глазурей применялся и термический анализ. Характернейшие кривые приведены на рис. 11. Установлено, что этим методом можно определить точку превращения, температуру начала образования жидкой фазы (напр. глазури Б) и плавления, а также выяснить кристаллизационную способность данной глазури. На этих кривых показаны: температура спекания, появления блеска, высшая температура

кристаллизации и низшая температура оптимального блеска по данной градиентного обжига глазурованных стержней. Эндотермические минимумы до 400—500°C указывают на изменение удельной теплоты. С 450—600°C начинается трансформация — спекание, которое выражается эндотермией. Если во фритте имеются значительные напряжения, то они выражаются небольшими экзотермическими максимумами (напр. глаз. 4) перед трансформацией. Дальше следует образование жидкой фазы и плавление. Так, например, у свинцовой глазури (крив. 9) это явление происходит при температуре $> 775^\circ$, полное расплавление при 880° , потом следует кристаллизация с максимумом при 935° и вторичное плавление $\sim 1010^\circ$.

Добавка 0,2% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ улучшает однородность фритты (максимумы и минимумы слабо выражены).

Аналогичная картина наблюдается у фритты III₂, у которой кристаллизационная способность незначительная.

ВЫВОДЫ

1. Качество местных фарфоровых и фаянсовых изделий неудовлетворительное: часто наблюдается недостаточная белизна, гладкость и блеск глазурного покрытия; а также деформация изделий. Причина — некачественное сырье, плохо налаженный технический контроль и несоблюдение правильного технологического режима.

2. Разработана и внедрена в промышленность фаянсовая глазурь „Б“. Для снижения температуры обжига этой глазури необходимо в качестве мельничной добавки использовать только 2% бентонита, а SiO_2 лучше всего ввести в фритту в виде трепела.

3. Для отыскания высококачественных легкоплавких бесвинцовых и безборных глазурей кроме исследования способа изготовления было еще исследовано также влияние изменения состава глазури Б, изменением содержания $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, CaO , MgO и с введением Sr и Li. Оказалось, что из бесвинцовых и безборных глазурей по качественным показателям первое место занимают стронциевые и стронцево-литиевые глазури, оптимальный состав которых еще подлежит уточнению.

4. Микроскопические исследования показывают, что глазури, содержащие Sr, Pb и мельничные добавки, сильно воздействуют на черепок, метаморфизируя его, и способствуют образованию промежуточного слоя. Добавка CaF_2 и повышенное содержание окисей кальция и магния способствуют кристаллизации глазури и воздействию на черепок.

5. У большинства глазурей наблюдается в микроскопе видимый промежуточный слой, который, повидимому, способствует повышению термической стойкости глазурного покрытия.

6. На подглазурные краски Дулевского завода наименьшее воздействие наблюдается у свинцовых глазурей, затем следуют стронциевые глазури.

7. Установлено, что применением термического анализа можно определить точку превращения, температуру начала образования жидкой фазы и плавления, а также выяснить кристаллизационную способность данной глазури.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Tostmann, *Sprechsaal* 50, Sonderbeilage Nr. 18, (1917).
2. Б. В. Люльев, *Керамика и стекло* 12, № 8. 36—39 (1937).
3. W. Steger, *Ber. d. Deutsch. Keram. Gesellschaft* 22, 73—101 (1941)
4. E. Berdel, *Ber. d. Deutsch. Keram. Gesellschaft* 21, 147—150 (1940).
5. L. Hainaut, *Chem. Zentralblatt* I, 1792, 1945.
6. Soc. des Usines Chimique Rhone-Poul, *J. Am. Ceram. Soc.*, *Ceramic Abstracts*, 1948, 108.
7. H. J. Orłowski and John Marquis, *J. Am. Ceram. Soc.* 28 343—357 (1945).
8. З. А. Носова, *Труды „Нинстройкерамика“*, 4, 60—78 (1950).
9. Ю. Г. Штейнберг и Л. В. Романчук, *Труды „ГИКИ„*, 1951, № 26, 3—11.
10. Ю. Г. Штейнберг. *Стекло и керамика* 12, № 1, 18—21 (1955).
11. Л. М. Блюмен, *Глазури*, Промстройиздат, М., 1954.
12. В. П. Барзаковский и С. К. Дуброво. *Физико-химические свойства глазурей высоковольтного фарфора*, АН СССР, М.-Л., 1953.
13. *Труды совещания по микротвердости*, АН СССР, М., 1951.
14. В. Варгин, К. С. Евстропьев, К. А. Кракау, Н. М. Прок, А. Н. Стожаров. *Физико-химические свойства стекла и их зависимость от его состава*, М., 1937.
15. А. А. Аппен, *Стекло и керамика*, 10, № 1 7—9 (1953).
16. J. Eiduks un A. Vaidas, *Latvijas PSR ZA Vēstis*, 1953, Nr. 12, (77), 131—140.
17. J. Eiduks un A. Vaidas, *Latvijas PSR ZA Vēstis*, 1954, Nr. 1 (78), 129—140.
18. Ю. Я. Эйдук и А. Я. Вайвад, *Изв. АН Латв. ССР*, 1954, № 11 (88), 115—129.
19. W. Steger, *Ber. d. Deutsch. Keram. Ges.* 17, 177—182 (1936).

SATURS — СОДЕРЖАНИЕ

	Lpp.
1. <i>A. Ф. Невинш, Э. Ю. Гудринице, Ю. А. Банковский, Я. А. Цирул.</i> Реакция двухвалентного железа с триоксимом 1, 1-диметилцикло- гександиона-3,5. Divvērtīgās dzelzs reakcija ar 1,1-dimītilcikloheksāndiōna-3,5 tri- oksimu.	3
2. <i>Э. Янсон, А. Невинш, Э. Гудринице.</i> Применение тетрафенил- борнатрия в количественном анализе. Tetrafenilbornatrija lietošana kvantitatīvā analizē.	9
3. <i>A. Groskaufmanis, A. Veiss, U. Alksnis.</i> Par aluminiya hidroksida luminiscenci О люминесценции гидрата окиси алюминия.	17
4. <i>Ю. Р. Балодис.</i> Сопротивление пограничного слоя, электродный потенциал и коррозия алюминия в растворах сульфата алюминия Robežslāņa pretestība, elektroda potenciāls un aluminiya korozija aluminiya sulfāta šķīdumos.	25
5. <i>Г. Я. Ванг.</i> Лигнин как реактив на ароматические нитросоеди- нения. Lignins kā reaģents uz aromatiskiem nitrosavienojumiem.	35
6. <i>Г. Я. Ванг, А. К. Арен.</i> Взаимодействие 2-бром-2-фенилиндан- диона-1,3 с первичными аминами. 2-brom-2-fenilindandiona-1,3 iedarbība ar pirmējiem amīniem.	41
7. <i>И. А. Ромадан.</i> О предполагаемом механизме алкилирования нафталина и дифенила спиртами с катализатором BF ₃ Par iespējamo naftalina un difenila alkilēšanas mehanismu ar spirtiem BF ₃ kā katalizatora klātienē.	49
8. <i>В. Гринштейн, Э. Калнина, Г. Виллерг.</i> Исследования усниновой кислоты и ее производных. Pētījumi par usnīnskābi un tās atvasinājumiem.	63
9. <i>В. Гринштейн, З. Леймане.</i> Концентрирование фитонцидов черемухи и их влияние на ферменты. Levu fitoncīdu koncentrēšana un to ietekme uz fermentiem.	79
10. <i>В. П. Карливан, П. Н. Одицов.</i> К вопросу о водном и кислотном предгидролизе перед сульфатной варкой целлюлозы. Par ūdens un skābes priekšhidrolīzi pirms sulfātcelulozes vāri- šanas.	89
11. <i>J. Eiduks.</i> Latvijas PSR raksturīgāko mālu īpašības Свойства типичных глин Латвийской ССР.	99
12. <i>Ю. Я. Эйдук.</i> Свойства низкообжиговых гипсов. Zemās temperatūrās apdedzinātu ģipšu īpašības.	123
13. <i>Э. Ж. Фрейденфельд.</i> Использование лигнофосфогипса для про- изводства вязущих веществ. Lignofosfģpģša lietošana saistvielu ražošanai.	155
	251

- | | |
|--|------|
| | Lpp. |
| 14. Э. Ж. Фрейдфельд. Получение каустического доломита .
Kaustiskā dolomita iegūšana. | 161 |
| 15. А. А. Исалниче, Ю. Я. Эйдук. Свойства некоторых глухих легкоплавких бессвинцовых и безборных глазурей для строительной керамики.
Dažu miglināto viegli kūstošo bezsvina un bezbora būvkeramikas glazuru īpašības. | 167 |
| 16. Э. Ж. Фрейдфельд, У. Я. Седмалис. Возможности использования марганцовистых мартеновских шлаков для производства вяжущих веществ.
Manganu saturošu martena sārgņu izlietošanas iespējas saistvielu ražošanai. | 173 |
| 17. Ю. Я. Эйдук. Замедлители сроков схватывания низкообжигового гипса.
Saistīšanas laika palēninātāji zemās temperatūrās apdedzinātiem ģipšiem. | 179 |
| 18. О. С. Максимова. Взаимодействие шамотного огнеупора с фторсодержащей стекломассой.
Šamota ugunturīgo izstrādājumu iedarbība ar fluoru saturoša stikla masu. | 195 |
| 19. Э. Ж. Фрейдфельд, А. А. Анцитис. Физико-химические свойства составов системы CaO-BaO-TiO ₂ .
Sistemas CaO-BaO-TiO ₂ dažādu sastāvu fizikāli-ķīmiskās īpašības. | |
| 20. J. Ozoliņš, J. Eiduks. Магния оксида лoma silikatķieģeļu izgatavošanā no dolomitkaļķiem.
Роль окиси магния при изготовлении силикатного кирпича из доломитовой извести. | 211 |
| 21. Ю. Я. Эйдук, П. Г. Пауки, О. С. Максимова. Влияние некоторых технологических факторов на свойства покровных эмалей по чугуны.
Dažu tehnoloģisku faktoru ietekme uz čuguna emalju īpašībām. | 221 |
| 22. Ю. Я. Эйдук, В. Г. Рейне, Л. А. Скуя. Физико-химические свойства легкоплавких фаянсовых глазурей.
Viegli kūstošu fajansa glazuru fizikāli-ķīmiskās īpašības. | 225 |



Редактор проф. д-р. Иевинш
Технический редактор А. Петерсон

Сдано в набор 15 марта 1957 г. Подписано к печати 23 октября 1957 г.
Формат бумаги 60×92/16 16,25 физ. печ. л.; 16,25 усл. печ. л.; 18,68 уч.-изд. л. Тираж 550 экз. ЯТ 15383. Отпечатано в типографии № 6 Латгав-издата г. Риги, ул. М. Горького № 6. Заказ 941. Бесплатно.