

# УСПЕХИ ХИМИИ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Г. В. Акимов, Б. М. Беркенгейм, А. И. Бродский, А. П. Виноградов,  
А. Д. Гельман, Б. А. Казанский, А. Ф. Капустинский,  
А. Ф. Платэ (отв. секретарь), А. Е. Порай-Кошиц, В. Г. Хлопин

Ответственные редакторы: акад. В. Г. ХЛОПИН и проф. Б. М. БЕРКЕНГЕЙМ

ТОМ XIV

1945

ВЫП. 5

## СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

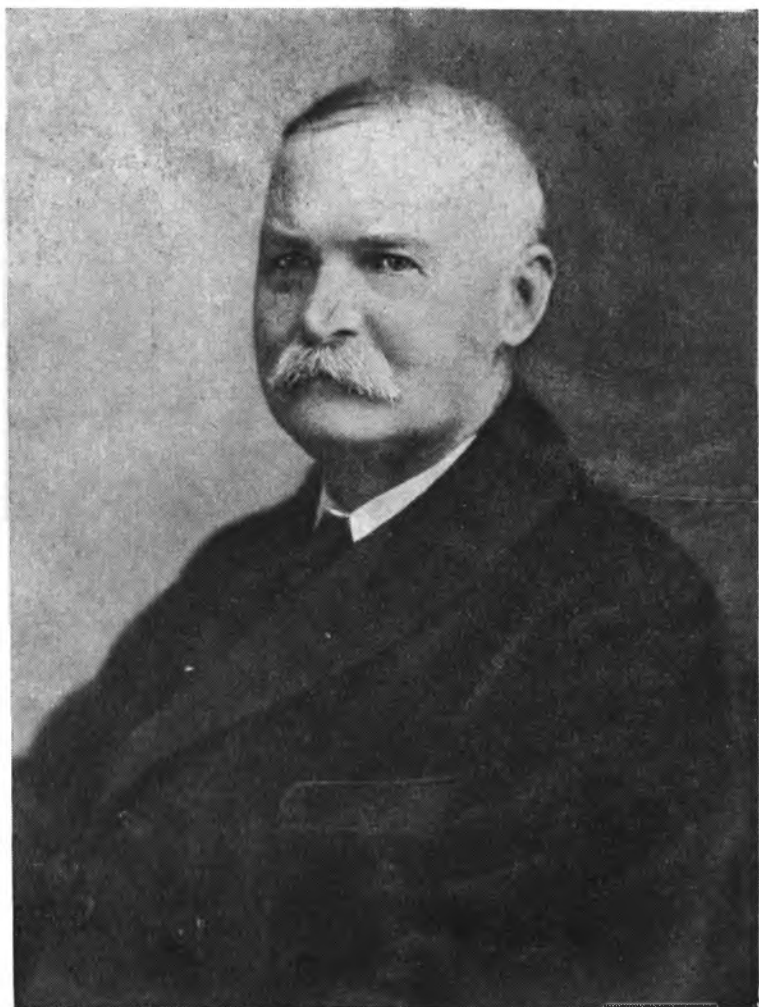
П. Д. Данков. Академик В. А. Кистяковский (к 80-летию со дня рождения) . .	341
В. С. Чельцов, Г. И. Арбузов и А. Н. Иордачский. Цветная фотография на многослойных пленках с цветным проявлением . . . . .	349
А. В. Киселев. Новые адсорбционные методы определения поверхности адсорбентов . . . . .	367
И. П. Лосев и Е. Б. Тростянская. Достижения в области полимеризационных смол . . . . .	395

## Из истории химии

А. Е. Арбузов. Влияние работ Казанской школы химиков на развитие мировой химической промышленности . . . . .	413
А. П. Окатов. Борьба за приоритет открытия периодического закона . . . .	427

## Библиография

С. И. Якубсон и И. Л. Кацнельсон. Электролитные неводные растворы (Д. А. Поспехов) . . . . .	433
Новые книги . . . . .	435



Академик В. А. КИСТЯКОВСКИЙ

## АКАДЕМИК ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ КИСТЯКОВСКИЙ

*(К 80-летию со дня рождения)*

П. Д. ДАНКОВ

12 октября 1945 г. исполнилось 80 лет со дня рождения Владимира Александровича Кистяковского — пионера физической химии, талантливого педагога, выдающегося русского научного деятеля и крупного организатора научно-исследовательской работы в СССР.

Уже 56 лет назад появилась первая научная работа Владимира Александровича. В этом же году он получил степень кандидата СПб университета. С тех пор он непрерывно вносил вклад за вкладом в любимую им химическую науку.

Более чем полувековая научная деятельность В. А. Кистяковского насыщена богатым содержанием. Начав с небольших работ по органической химии<sup>1</sup> под руководством известного химика М. Д. Львова, он скоро перешел в область физической химии, начавшую только что выкристаллизовываться в отдельную отрасль химического знания. Разработка вопросов химической термодинамики, исследование в области двойных и комплексных солей, развитие учения о химической статике и кинетике, выяснение вопросов стехиометрии жидкостей, углубленная работа в электрохимии и коллоидной химии и, наконец, изучение коллоидо-электрохимических вопросов и среди них коррозии металлов — вот та широкая программа, по которой развивалась плодотворная работа Владимира Александровича.

Начало физической химии как отдельной науки совпадает с первыми шагами Владимира Александровича в ее области. В это время (1890 г.) он работает в лаборатории Вильгельма Оствальда, где участвует в построении фундамента физической химии вместе с ее основными соиздателями — В. Оствальдом, С. Аррениусом, В. Нернстом и др.

Став на почву теории электролитической диссоциации, незадолго до этого предложенной С. Аррениусом, В. А. Кистяковский развил цикл электрохимических и физико-химических работ по двойным и комплексным солям, сделав существенный вклад в науку о растворах электролитов и о природе двойных и комплексных солей<sup>2</sup>. Применение методов электропроводности, чисел переноса, криоскопии позволили ему сперва в лаборатории Оствальда, а затем в Петербургском университете найти признаки отличия простых и комплексных ионов, предсказать существование комплексных катионов, распространить закон Кольрауша-Гитторфа на многовалентные соли, открыть существование сложных двойных солей.

Исследуя соотношения между действием внешних сил на поверхность жидкости и упругостью ее пара<sup>3</sup>, В. А. Кистяковский широко об-

общил термодинамическим путем закономерную зависимость между ними, придав ей ту логарифмическую форму, которая в дальнейшем нашла себе широчайшее применение при изучении поверхностных явлений.

С вопросами методики исследования капиллярного подъема жидкостей, в которую В. А. Кистяковский ввел ценные усовершенствования, связано начало его обширной обобщающей работы об ассоциации молекул жидкостей. При рассмотрении различных величин, характеризующих поведение жидкости при температуре кипения, ему удалось открыть важную связь поверхностного натяжения (капиллярного подъема) — характерную величину жидкой фазы — с температурой ее кипения и молекулярным весом <sup>4</sup>:

$$\frac{a^{11}M}{T_k} = \text{const},$$

где  $a^{11}$  — капиллярный подъем — пуассоновский коэффициент при температуре кипения жидкости,  $M$  и  $T_k$  — ее молекулярный вес и температура кипения.

Эта зависимость получила наименование правила Кистяковского, а математическое его выражение — формулы Кистяковского. Из правила Кистяковского в дальнейших исследованиях был выведен ряд интересных следствий, например формула Дютуа для определения молекулярного веса.

Анализ содержания принципа Бертло привел В. А. Кистяковского к новой интерпретации третьего принципа термодинамики, проверенной на совершенно новом примере вычисления температурных коэффициентов электродвижущих сил обратимых гальванических элементов (в частности, нормальных элементов Кларка, Вестона и др.) <sup>5</sup>.

В дальнейшем В. А. Кистяковский обнаружил простые, но теоретически важные соотношения между молекулярными величинами: нашел зависимость между коэффициентом сжимаемости жидкости и внутренним давлением <sup>6</sup>, вывел соотношение между теплотой плавления и числом атомов в молекуле <sup>7</sup>, открыл закономерную связь между молекулярной теплотой испарения и объемом пара при температуре кипения <sup>8</sup>.

Последняя закономерность была выражена простой формулой:

$$JQ = v \lg_{\text{nat}} V,$$

где  $j$  обозначает механический эквивалент теплоты, равный 41 300 атм. см<sup>3</sup>,  $Q$  — молекулярную скрытую теплоту испарения в больших калориях,  $V$  — объем пара жидкости в см<sup>3</sup>, измеренный при температуре кипения жидкости.

Эти замечательные соотношения были проверены на громадном экспериментальном материале для неассоциированных и малоассоциированных жидкостей. Интересно отметить, что вычисленные В. А. Кистяковским из его формулы молекулярные теплоты испарения неона (415,8 м. кал.) и аргона (1 540 м. кал.) совпали с точностью до нескольких десятых процента с экспериментальными величинами, определенными позднее Камерлинг-Оннесом.

Ряд из упомянутых молекулярных отношений послужил В. А. Кистяковскому для построения рациональной классификации жидкостей по степени их ассоциации и по типу электропроводности. При этом была найдена периодическая зависимость степени ассоциации для химических элементов в жидком состоянии в соответствии с системой Менделеева <sup>9</sup>.

В области учения о скоростях химических реакций В. А. Кистяковскому принадлежат интересные математические формулировки для констант скоростей превращения в однородной среде<sup>10</sup>. Его экспериментальные исследования о сумме констант скоростей противоположных реакций, а также о закономерностях кинетики этерификации являются классическими образцами подобного рода работ<sup>10</sup>.

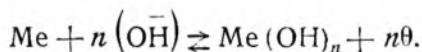
Особенно много сделал В. А. Кистяковский в электрохимии и смежных с нею областях как в области методики<sup>11</sup>, так и в теории. Здесь ему удалось двумя независимыми путями вычислить величину силы сопротивления для диффундирующего иона и вывести, обобщая вывод Нернста, формулу для диффузии многовалентных ионов<sup>12</sup>:

$$D = \frac{(r + r_1) \frac{+}{-} \bar{u}}{rr_1 \left( \frac{+}{-} \bar{u} + \bar{u} \right) F} RT,$$

где  $D$  — коэффициент диффузии,  $r$  и  $r_1$  — валентности ионов,  $u$  и  $\bar{u}$  — их скорости переноса,  $F$  — постоянная Фарадея,  $R$  — постоянная Клапейрона и  $T$  — температура.

Однако основные результаты были получены для электродных процессов. С необычайной четкостью В. А. Кистяковский формулировал положение о разнообразии электрохимических реакций, способных протекать на электроде из одного и того же металла и характеризующихся различными значениями электродных потенциалов<sup>13</sup>. В связи с этим обстоятельством была составлена таблица ряда электродных потенциалов, в дальнейшем использованная многими электрохимиками — теоретиками и практиками.

В обширной экспериментальной работе В. А. Кистяковский получил новые данные для электродных потенциалов магния, хрома и железа и впервые показал, что они соответствуют электрохимической реакции<sup>13</sup>:



Вместе с тем было отмечено, что электрохимическое растворение алюминия протекает по той же схеме. Тщательность и обстоятельность этого исследования служили образцами для молодых электрохимиков. Фундаментальность выводов, относящихся к поведению электродов и значению строения поверхности, оправдывали большие труды, затраченные на проведение работы. В этих исследованиях В. А. Кистяковский впервые показал значение невидимых аморфных пленок оксида для пассивности магния<sup>14</sup> и существование пленок на поверхности активных металлов<sup>15</sup>. Опираясь на фарадеевское представление о пленке оксида на железе, он развил фильмовую теорию пассивности металлов (железа, хрома, алюминия, магния и др.)<sup>16</sup>. То обстоятельство, что высказанные В. А. Кистяковским взгляды включали наряду с представлением о пассивирующем оксидном покрове также электрохимические точки зрения, привело к тому, что фильмовая теория оказалась важным оригинальным вкладом в науку об электродных процессах и явилась основанием для развития учения о коррозии металлов.

К этому же циклу работ относится изучение мотехимических явлений<sup>17</sup>, проявляющихся в возникновении пассивности металлических электродов (Fe, Mg, Cr и др.) при перемещении внутри электролита, а также открытие ряда мотозлектрических явлений<sup>18</sup>, характеризующихся изменением потенциала металла при его движении. Этот комплекс явлений был объяснен В. А. Кистяковским при помощи пленочной концепции переходного слоя на границе металл — электролит. Об-

ласть мотозлектрических процессов экспериментально исследуется В. А. Кистяковским и в настоящее время.

Широкое применение русским ученым пленочно-электрохимических представлений о пассивности металлов в 1909—1927 гг. не встречало отклика со стороны большинства ученых за границей. В эти годы, да и позднее, преимущественное распространение имели теории пассивности, отвергавшие присутствие на пассивированных металлах оксидной защитной пленки. Даже в 1927—1938 гг. еще не все исследователи были убеждены в справедливости пленочной теории пассивности, несмотря на важные работы английской школы по изоляции пассивирующих пленок. Беспочвенность критики пленочных представлений, предложенных В. А. Кистяковским, стала очевидной после электронографических исследований поверхности металлов (Fe, Al, Cr, Zn, Ni и др.), произведенных в 1936—1941 гг. за границей и в руководимом В. А. Кистяковским Коллоидо-электрохимическом институте АН СССР. Этими исследованиями была установлена безусловная справедливость फिल्मовой теории пассивности.

На базе пленочных представлений о пассивности металлов и электрохимического материала в области коррозии В. А. Кистяковский развил फिल्मовую теорию коррозии металлов<sup>19</sup>. В этой теории подвергнуты систематизации многочисленные экспериментальные факты, разнообразие которых, свидетельствуя о весьма сложном характере явлений коррозии, не позволяло другим, более односторонним теориям уложить их в свои рамки. В फिल्मовой теории разрешался комплекс вопросов ограниченных фазовых переходов и электрохимических элементарных актов. В теории впервые зафиксировано существование первичных оксидных пленок на металлах, соприкасавшихся с кислородом воздуха, и установлен электрохимический механизм возникновения этих пленок в растворах окислителей. Там же показано, что начало коррозии характеризуется возникновением пленок оксида, при разрушении которых автокаталитически развиваются дальнейшие стадии коррозии вплоть до образования незащитных пористых пленок, например, ржавчины в случае железа. В связи с फिल्मовой теорией В. А. Кистяковским развивались представления о защитных свойствах естественных оксидных пленок на металлах и об искусственных защитных пленках, возникающих в результате химического взаимодействия металла и соответствующего реагента. На основании этого В. А. Кистяковским были предложены практические рецепты защиты металлов от коррозии.

Сложные явления коррозии на линейной границе нескольких фаз впервые — на основе फिल्मовой теории — были теоретически проанализированы В. А. Кистяковским, обнаружившим в этих случаях своеобразие электрохимических процессов, играющих значительную роль при разрушении металлических сооружений, особенно в области нефтяной промышленности.

Сочетание ряда фундаментальных положений теории В. А. Кистяковского давало объяснение для многих сторон сложного явления коррозии, указывало направление научно-исследовательской работы в этой области и, что оказалось чрезвычайно ценным, правильно ориентировало работников промышленности при организации борьбы с коррозией металлов.

В настоящее время интерес к пленочным представлениям, которыми в течение более сорока лет проникнуты настойчивые и целеустремленные работы В. А. Кистяковского, разделяют все авторитетные исследователи пассивности и коррозии металлов, хотя многие из них до 1927 г. или не признавали роли первичной оксидной пленки на металле в явлениях коррозии или обходили ее молчанием. Теперь структура, химиче-

ские и электрохимические свойства пассивирующих пленок подвергаются всестороннему изучению, приводя к дальнейшим этапам развития फिल्मовой теории.

Громадной ценностью обладает направление работ В. А. Кистяковского в области электролитического выделения металлов<sup>20</sup>. Придавая большое значение кристаллизационным элементам процесса выделения металлов при электролизе, он впервые в СССР провел — совместно со своими сотрудниками — серию комплексных электрохимических и металлографических исследований механизма выделения металлов, что привело к подтверждению кристаллизационной точки зрения. В связи с этим для обозначения явлений кристаллизации на катоде В. А. Кистяковский предложил рациональный термин — электрокристаллизация, получивший теперь всеобщее распространение. Круг электрокристаллизационных работ в СССР, начатых В. А. Кистяковским, постепенно расширяется, приводя к существенным успехам в теории образования электролитических осадков (в гальваностегии, гальванопластике и рафинировке металлов).

Объекты коллоидной химии, естественно, вошли в поле зрения В. А. Кистяковского при исследовании электродных процессов, пассивности и коррозии. Оригинальный способ вычисления числа зарядов на коллоидальных частицах<sup>21</sup>, выяснение вопросов плавления удельнотяжелых частиц на поверхности жидкости<sup>22</sup>, открытие явления образования коллоидных частиц при действии света на раствор солей  $K_3Fe(CN)_6$  и  $K_4Fe(CN)_6$ <sup>23</sup> и др. явились в результате трудов В. А. Кистяковского в области коллоидной химии.

В исследовании действия света на растворы  $K_3Fe(CN)_6$  и  $K_4Fe(CN)_6$  В. А. Кистяковский обнаружил весьма интересные фотохимические закономерности, позволившие дать объяснение для некоторых реакций, не следующих общеизвестному закону Эйнштейна<sup>23</sup>.

Глубокая связь между специфическими свойствами ряда коллоидных систем с их электрохимическим поведением привела В. А. Кистяковского к заключению о необходимости целеустремленного исследования комплексных коллоидо-электрохимических процессов, представляющих собой специфическую область явлений, не способных быть объектами только коллоидной химии или только электрохимии в отдельности. Развитие исследований явлений коррозии, электрокристаллизации, диспергирования и т. д. мыслится В. А. Кистяковским в рамках новой обособленной области химической науки — коллоидо-электрохимии, которой он и посвятил целый ряд интересных работ в настоящее время<sup>24</sup>.

Энергично разрабатывая экспериментальные и теоретические проблемы, В. А. Кистяковский многократно выступал как пионер физической химии и пропагандист ее идей. Его замечательные доклады и речи о значении теории электролитической диссоциации<sup>25</sup> оказали громадное влияние на распространение этой теории, совершившей переворот в химии, среди широких кругов русских химиков. Используя литературный материал и свои экспериментальные данные, он успешно боролся с противниками теории электролитической диссоциации, среди которых были и авторитетные ученые<sup>26</sup>.

В 1896 г. В. А. Кистяковский первым в России начал читать лекции по новой электрохимии в СПб университете. В дальнейшем его статьи по электрохимии, электроанализу и др. в Энциклопедическом словаре Брокгауза и Эфрона послужили для широкого распространения идей новой науки — электрохимии.

В 1903 г. в СПб Политехническом институте В. А. Кистяковский создает одну из самых передовых кафедр физической химии и электро-

химии в России, при которой организует первую по времени в России большую самостоятельную лабораторию по физической химии и электрохимии. Слава о высоких качествах этой лаборатории доходила до далеких уголков нашей родины, привлекая к себе молодежь. В течение десятков лет лаборатория физической химии Политехнического института являлась образцом такого рода лабораторий. На читанных В. А. Кистяковским в течение сорока лет лекциях по физической химии и электрохимии воспитывались многочисленные поколения электрохимиков и металлургов, среди которых немало выдающихся ученых и инженеров, навсегда сохранивших в своей памяти живые лекции своего учителя, будившего мысль и сообщавшего ценные сведения из теории и практики химической науки. Авторитетное руководство В. А. Кистяковского и высокий методический уровень работы в его лаборатории позволили многим студентам и преподавателям вести плодотворную научно-исследовательскую работу; в результате этой работы явились многочисленные публикации и изобретения.

Свой богатый опыт в области электрохимии В. А. Кистяковский обобщил в одном из первых в России учебнике электрохимии (1916 г.), оказавшемся высококачественным оригинальным руководством по этому предмету. Электрохимиков — ученых и инженеров — учеников В. А. Кистяковского, воспитанных на его курсе электрохимии, можно встретить во многих уголках нашей необъятной родины.

Один из первых В. А. Кистяковский начал читать богато обставленный демонстрациями курс коллоидной химии, привлечший слушателей в научных кругах Ленинграда. Раскрывая в интересных лекциях смысл и значение этой молодой науки о «мире обойденных величин», В. А. Кистяковский заложил фундамент для многих научных исследований и предложений, развитых его слушателями.

В 1919 г. высокая ценность работы В. А. Кистяковского была отмечена избранием его действительным членом Советской Всеукраинской Академии Наук, в 1925 г. — членом-корреспондентом Академии Наук СССР, а в 1929 г. — ее действительным членом. В следующем году он организовал Коллоидо-электрохимическую лабораторию, где совместно со своими учениками проводил научные работы по вопросам коррозии металлов, электрокристаллизации и флотации.

В дальнейшем, после перевода Академии Наук в Москву, В. А. Кистяковский реорганизовал Коллоидо-электрохимическую лабораторию в Коллоидо-электрохимический институт с более обширной программой. В нее вошли, кроме указанных выше задач, также проблемы коллоидной химии пен, эмульсий, высокомолекулярных соединений, физико-химии диспергирования металлов, образования металлических покрытий и рентгенографического и электронографического исследования строения и механизма образования защитных пленок на металлах.

Параллельно с деятельностью по организации научно-исследовательской работы в Академии Наук СССР, В. А. Кистяковский уделял много внимания и сил делу борьбы с коррозией металлов. Им были организованы конференции и всесоюзное совещание по вопросам коррозии металлов. Руководящие доклады ученых, обмен мнений, консультации на этих совещаниях явились сильным толчком для развития в СССР исследовательской работы по коррозии металлов и технических мероприятий по борьбе с нею.

Правительство СССР высоко оценило труды В. А. Кистяковского, наградив его двумя орденами Ленина.

Более чем полувековая научно-педагогическая и организационная деятельность В. А. Кистяковского обогатила химическую науку многочисленными открытиями и обобщениями, привела к широкому распространению новых идей передовой науки, воспитала кадры научных дея-



телей и инженеров, обеспечила организацию необходимейших научно-исследовательских учреждений.

Почти сто личных научных трудов и около двадцати научно-популярных статей, сотни исследований его учеников и сотрудников, работами которых В. А. Кистяковский руководил, но в печатном оформлении не участвовал,—представляют ценнейший вклад в химическую науку. Личные работы В. А. Кистяковского в области физической химии, электрохимии и коррозии металлов являются классическими и до сих пор служат источником новых идей для ученых, работающих в указанных отраслях научного знания.

Напряженная научная, педагогическая, организаторская работа выдающегося русского исследователя В. А. Кистяковского, пятьдесят шесть лет жизни отдавшего своей любимой науке, продолжается и теперь, несмотря на его преклонный возраст и тяжелое заболевание. Живое внимание к деятельности своих учеников, ценные советы по их исследованиям, непосредственное руководство продолжающейся работой в области мотозлектрических явлений характеризуют и теперь лицо истинного ученого — академика Владимира Александровича Кистяковского.

Пожелаем ему еще многие годы служить великим целям любимых им Родины и науки.

#### ЛИТЕРАТУРА \*

1. ЖРХО, 21, 352, 1889.
2. ЖРХО, 22, 411, 1890; 33, 480, 1901; 33, 48, 1901; 34, 38, 1902; Z. phys. Chem., 6, 97, 1890.
3. ЖРХО, 29, 273, 1896; 30, 139, 1898; Прикладн. физич. химия, 75, § 49.
4. Изв. СПб. Пол. инст., 1, 425—454, 1904; 20, 15—35, 1913; Z. Elektrochem., 12, 513—514, 1906; ЖРХО, 65, 782—801, 1913; Уравнения и коэффициенты, определяющие свойства вещества при нормальном атмосферном давлении, брошюра, 1—25, 1922.
5. Изв. СПб. Пол. инст. 24, 283—292, 1915; ЖРХО, 53, 247—255, 1921; см. брошюру<sup>4</sup>.
6. Изв. СПб. Пол. инст., 1, 29, 1904; см. брошюру<sup>4</sup>.
7. См. брошюру<sup>4</sup>.
8. ЖРХО, 53, 256—264, 1921; см. брошюру<sup>4</sup>; Z. phys. Chem., 107, 65—73, 1923; J. de chim. phys., 24, 309—324, 1927.
9. J. de chim. phys., 24, 309, 1927; Z. phys. Chem., (A), 137, 383—392, 1928; Прикладн. физич. химия, 32—33.
10. ЖРХО, 22, 474—476, 1890; 25, 145—148, 1893; «Химич. превращение в однородной среде при постоянной температуре, 1—120, 1894; Z. phys. Chem., 27, 250—266, 1898.
11. Z. Elektrochem., 12, 713—715, 1906; ЖРХО, 29, 1453—1454, 1907; Z. Elektrochem., 14, 113—121, 1908; Электрохимические реакции и электродные потенциалы (докторская диссертация) 1—170, 1910 и др.
12. Изв. СПб. Пол. инст., 30, 369—380, 1927.
13. Z. phys. Chem., 70, 206—211, 1909; см. докторскую диссертацию.
14. ЖРХО, 39, 1454, 1907; 39, 1455, 1907.
15. Nernst-Festschrift, 215, 1913.
16. Seventh Intern. Congr. of Appl. Chem. Sect., 10, 56, London, 1909; см. также докторскую диссертацию<sup>11</sup> и Электрохимия, книга, 1—389.
17. ЖРХО, 40, 1782, 1908; там же, стр. 1783; докторская диссертация<sup>11</sup>; Электрохимия и др.
18. Nernst-Festschrift, 215—226, 1913; Z. Elektrochem., 15, 268, 1909; докторская диссертация<sup>11</sup>.
19. Электрохимия, 1916; II съезд научн. деят. по металлургии, 39, 1924; ЖРХО, 97—107, 1925; Сообш. о научн. раб. в Республ., 24, 193—215, 1928; Изв. АН СССР, 715—729, 1930 (совместно с Кротовым); Z. Elektrochem., 31, 625—631, 1925; Бюлл. Всесоюзн. инст. металл., № 3, 5—15, 1930; ДАН СССР, № 9, 239—245, 1931; Коррозия металлов и новейшие пути борьбы с нею (брошюра), 1931; Труды ноябрьской юбилейной сессии АН СССР, 253—265, 1933; Сборник Госплана и НИС НКТП, 7—16, 1935; Труды I конф. по коррозии металлов, 9—18, 1935; Труды совещан. по вопросам коррозии, 3—5, 175—178, 1938.
20. (Совместно с Баймаковым и Кротовым) Изв. АН СССР, 774—801, 1930; (совместно с Данковым) Изв. АН СССР, 993—997, 1932; Изв. АН СССР, 255—266, 1933 (совместно с К. М. Горбуновой).
21. ДАН СССР, 94, 26, 1925; Изв. СПб. Пол. инст., 30, 369—380, 1927; Koll. Zeitschr., 39, 26, 27, 329, 1926.

\* Приведенный список литературы не является полным перечнем трудов В. А. Кистяковского.

22. ДАН АН СССР, 419—423, 1930.
23. Z. phys. Chem., 35, 431—439, 1900; ЖРХО, 31, 115—117, 1899; Изв. СПб. Пол. инст., 23, 515—528, 1915.
24. Metallurg, 1 (2), 32—36, 1925; Усп. химии, вып. 2, 237—248, 1933; Изв. АН СССР, 1049—1063, 1937; Математика и естествознание в СССР, изд. АН СССР, 416—431, 1938; Труды совещания по вопросам коррозии, 173—178, 1938.
25. Десятилетие теории электролитической диссоциации, 1898; Разбор возражений на теорию электролитической диссоциации, ЖРХО, 24 (отд. II), 19—32, 1902.

## ЦВЕТНАЯ ФОТОГРАФИЯ НА МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНКАХ С ЦВЕТНЫМ ПРОЯВЛЕНИЕМ

*В. С. Чельцов, Г. И. Арбузов и А. Н. Иорданский*

Фотографирование в натуральных цветах, издавна возбуждавшее к себе повышенный интерес вследствие большей выразительности снимка в отношении психофизиологического его восприятия, в настоящее время приобрело исключительное значение вследствие огромной культурной, научной и технической важности этого замечательного достижения. Преимущество цветных фотографических изображений перед обычными черно-белыми снимками не подлежит никакому сомнению, и в очень многих случаях именно цветной фотографический снимок может оказаться важным критерием и исключительно ценным средством изучения и документации. Использование фактора цвета при различных случаях фотографирования получает все более и более широкое признание и распространение.

За последние годы научно-исследовательская и техническая работа в области цветной фотографии развивается особенно интенсивно. Основной проблемой современной цветной фотографии является разработка производственных методов получения и способов копировки цветных изображений как в отношении фотографических снимков, так и кинематографических фильмов. Достигнутые в этом отношении крупные успехи цветной фотографии объясняются удачным техническим разрешением проблемы многослойных светочувствительных материалов, обрабатываемых по принципу цветного проявления.

Современная фотографическая наука и техника справедливо гордятся теми замечательными успехами, которые достигнуты благодаря применению цветного проявления и многослойных пленок. Успех трехслойных материалов привел к тому, что возможности трехцветной фотографии имеют большие перспективы. Цветное проявление оказалось очень плодотворным в приложении к цветной фотографии и не подлежит никакому сомнению, что будущее цветной фотографии будет принадлежать способам с цветным проявлением.

Всестороннее изучение процессов цветного проявления представляет как практический, так и теоретический интерес и систематически проводится в лабораториях, разрабатывающих и совершенствующих способы получения цветных фотоснимков и кинофильмов; однако существующие в этой области обобщенные знания в большей своей части являются чисто эмпирическими и весьма неполными.

Что касается литературы по цветному проявлению и многослойным светочувствительным материалам, то она представлена огромным количеством патентов и сравнительно небольшим числом научно-технических обзорных статей с мало подробным и неглубоким комментированием по существу круга вопросов в этой области. Крупнейшие фотографические концерны Кодак и Агфа, монополисты в области производства многослойных пленок и фотографической их обработки (способы Ко-

дахром и Агфаколор), не опубликовали достаточно полных исследований в этой области по вполне понятным соображениям, тем самым ограничив на некоторое время область существующих представлений о теоретической сущности процессов цветного проявления и рациональных основ практического их использования.

Настоящая статья посвящена обзору работ и существующих представлений о химической сущности цветного проявления, т. е. о механизме реакций образования красителей для элементарных цветовых составляющих, а также краткому сравнительному рассмотрению существующих способов цветной фотографии и кинематографии на многослойных светочувствительных материалах.

### ПРИНЦИПЫ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО СУБТРАКТИВНОГО ЦВЕТОВОС-ПРОИЗВЕДЕНИЯ

Ввиду новизны и сравнительной сложности вопроса и с целью получения ясного представления о рассматриваемых способах цветной фотографии необходимо дать основные принципы и краткие схемы цветного фотографического воспроизведения.

На рис. 1 схематически представлена спектральная характеристика образованных одной третью спектра первичных, или основных, цветов

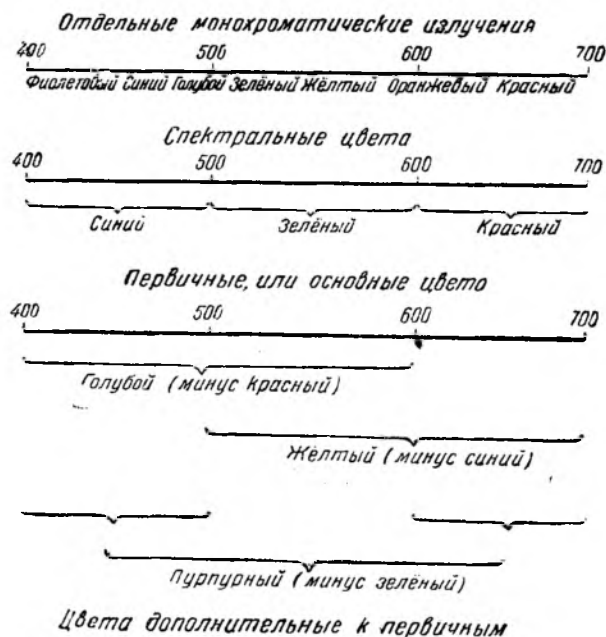


Рис. 1

и цветов дополнительных к первичным, образованных прочими двумя третями видимого спектра.

На рис. 2 даны схемы аддитивного (I), т. е. слагательного, и субтрактивного (II), или вычитательного, образования цвета. В первом случае, примером которого может служить растровый способ трехцветной фотографии, элементарными цветовыми составляющими, носители которых бывают расположены в один слой, являются первичные цвета одной трети спектра. Дополнительные к ним недостающие цвета приводимой цветовой легенды получаются из соответствующих двух первичных аддитивно.

При субтрактивном образовании цвета элементарными цветовыми составляющими являются дополнительные цвета, соответствующие, как уже указывалось, двум третям спектра. В этом случае образование не-

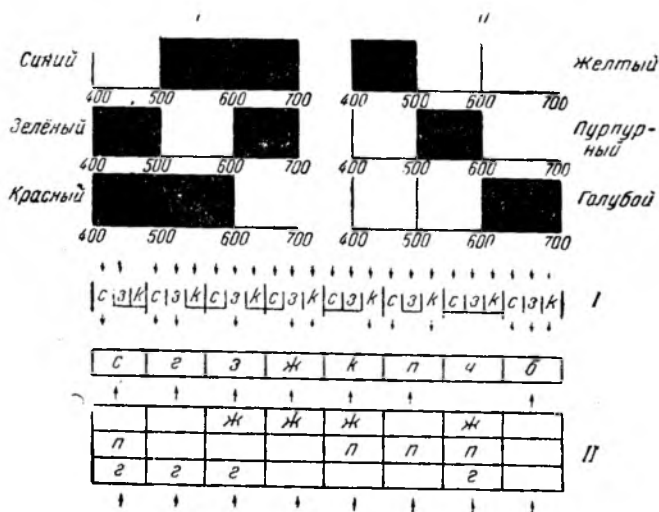


Рис. 2

обходимых первичных цветов обеспечивается последовательным прохождением света через два слоя, являющихся носителями элементарных цветовых составляющих.

Из изложенного видно, что многослойное строение цветных пленок в рассматриваемых способах цветной фотографии является следствием положенного в основу их принципа субтрактивного цветообразования

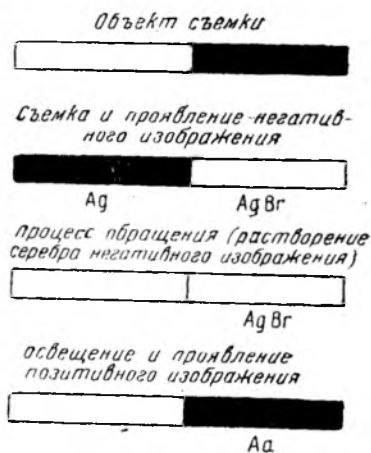


Рис. 3

На рис. 3 изображена схема прямого способа получения черно-белого фотографического снимка (с обращением), когда металлическое серебро негатива растворяется и материалом для получения позитивного серебряного изображения служит неэкспонированное при съемке и вследствие этого при первом проявлении оставшееся невосстановленным галоидное серебро того же светочувствительного слоя, на котором производилось фотографирование.

Основные рассматриваемые способы цветной фотографии на многослойных пленках с цветным проявлением Кодахром и Агфакolor принадлежат к прямым и субтрактивным способам, т. е. использующим процесс обращения и дополнительные цвета в качестве элементарных цветовых составляющих. Само собой разумеется, что спектральная характеристика практически применяемых для субтрактивного цветообразования красителей отличается от идеальных цветовых составляющих в отношении строгости избирательного поглощения одной трети и полного пропуска остальных двух третей видимого спектра, что схематически представлено на рис. 4.

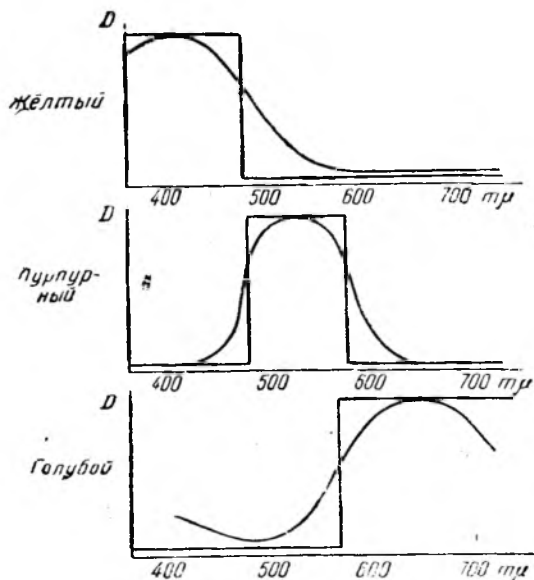


Рис. 4

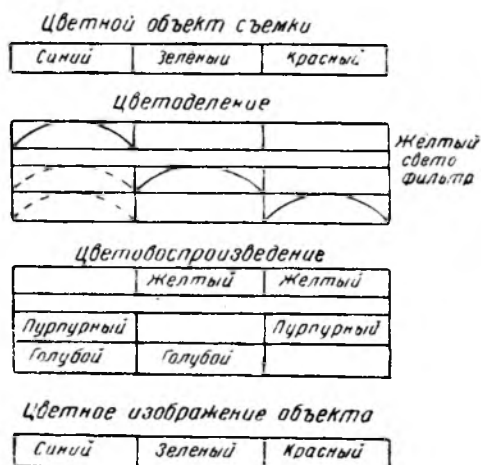


Рис. 5

На рис. 5 показаны спектральное цветоделение для многослойной светочувствительной пленки при фотографировании и расположение частичных одноцветных изображений по слоям обработанной пленки при воспроизведении цветного фотографируемого объекта. Из приведенной схемы с наглядностью видно, что светочувствительности отдельных слоев пленки в силу основного условия фотографического процесса, по существу являющегося негативным, должны соответствовать спектральным участкам, дополняющим спектральную область соответствующей элементарной цветовой составляющей.

Необходимо также указать, что применяемый порядок распределения слоев с элементарной светочувствительностью по ходу лучей света при фотографировании — первый к синему, второй к зеленому и третий к красному участкам спектра — определяется существующими возможностями оптической сенсibilизации и устранения естественной спектральной чувствительности сенсibilизированных галоидосеребряных слоев при помощи промежуточного желтого фильтрового слоя.

Таковы в самом кратком изложении физические принципы субтрактивного цветообразования, лежащие в основе рассматриваемых способов цветной фотографии на многослойных пленках с цветным проявлением.

#### ЦВЕТНОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ

Основой различных способов получения цветных изображений на многослойных материалах является образование в фотографических слоях частичных одноцветных изображений.

Во всех имеющих техническое значение способах этот вопрос решается при помощи так называемого цветного проявления.

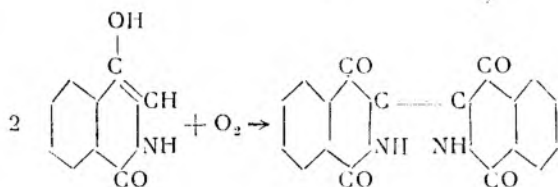
Характерной особенностью процесса цветного проявления является то, что при проявлении скрытого изображения галоидосеребряного эмульсионного слоя одновременно с серебряным изображением и совместно с ним образуется цветное изображение, состоящее из частичек органического красителя.

Образование красителя обусловлено тем, что продукты окисления проявляющих веществ или уже сами по себе являются окрашенными соединениями (первичное цветное проявление), или вступают во взаимодействие со специальными веществами — компонентами, введенными в проявляющие растворы, или же в эмульсионные слои при их приготвлении с образованием красящих веществ (вторичное цветное проявление).

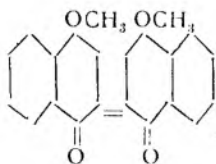
История развития цветного проявления тесно связана с возникновением и развитием химии органических красителей во второй половине прошлого века. Первые попытки получения цветных изображений путем окисления бесцветных органических соединений были предприняты вскоре после получения Перкином (1856 г.) первого искусственного органического красителя — мовеина. Однако лишь в 1907 г. появились первые работы (Гомолка), которые легли в основу того процесса, который мы называем теперь цветным проявлением.

При изучении природы скрытого изображения Гомолка нашел, что при применении в качестве проявляющих веществ таких соединений, как индоксил, тиоиндоксил<sup>1</sup>, 4-оксиизокарбостирил (1,4-диоксиизохинолин)<sup>2</sup>, моноалкильный эфир 1,4-диоксинафталина<sup>3</sup> и др., одновременно с серебряным образуется цветное изображение вследствие окисления проявляющих веществ соответственно в индиго, тиоиндиго, карб-индиго<sup>4</sup> и т. д.

Например, реакцию с 4-оксиизокарбостирилом можно выразить следующим уравнением:



При окислении монометилового эфира 1,4-диоксинафталина образуется синий краситель Руссига<sup>5</sup>



По данным английской патентной литературы Тэлл<sup>6</sup> приводит следующий перечень веществ, которые могут найти применение в качестве первичных цветных проявителей.

Для пурпурного цвета: тиоиндоксил, тиоиндоксилкарбоновая кислота, 4-хлор-2-метиламинофенол<sup>7</sup>, 6-метил-2-аминофенол (красно-коричневый).

Для синего и зеленого цвета: индоксил, хлориндоксил (зеленый), индоксилкарбоновая кислота и др.

Для желтого цвета: пирогаллол, пирокатехин, *o*-аминофенол, 4,5-диметил-2-метиламинофенол<sup>7</sup>, 1-(*p*-хлорфенил)-3-метил-4-аминопиразолон, (5) 1-фенил-3-метил-4-аминопиразолон (5)<sup>8</sup>.

К. и Л. Шинцель<sup>9</sup> установили, что целый ряд лейкооснований красителей, а также вещества, образующие лигноновые \* красители, могут действовать как проявители с одновременным образованием красителей, как это уже раньше было показано Гомолка.

Этими же авторами было показано, что в качестве первичных цветных проявителей могут применяться замещенные гидрохиноны. Так, 2,5-диарил- и 2,5-дифеноксигидрохиноны являются энергичными проявляющими веществами, образуя лимонно-желтые изображения. При введении в молекулу одной или нескольких ациламиногрупп оттенок образующихся красителей изменяется в сторону красного. В виде примеров называются 2,5-ди-(бензоиламино)-гидрохинон и 2-бензоиламино-1,4-диоксинафталин.

Первичное цветное проявление не нашло применения в практике цветной фотографии, хотя и были заявлены патенты<sup>10</sup> на получение цветных изображений при помощи тийндоксила (для пурпурного), индоксила (для голубого) и пирогаллола (для желтого).

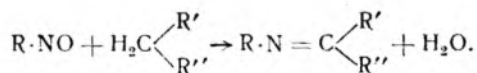
Р. Фишер и Зигрист<sup>11</sup> установили, что в процессе проявления при окислении *p*-аминофенола, *p*-фенилендиамина и несимметричных *N*-диалкильных производных последнего в присутствии ароматических аминов и фенолов (компонентов) образуются индофенолы, индоанилины и индамины.

При применении подходящих компонентов и проявляющих веществ в эмульсионных слоях можно получить трудно растворимые красители, которые осаждаются в местах образования пропорционально количеству выделившегося металлического серебра. При введении в молекулы проявляющих веществ и компонентов различных аукохромов изменяются оттенки образующихся красителей, что дает возможность подобрать требуемый цветовой тон.

В качестве компонентов для получения голубых красителей предлагаются замещенные галоидами и остатками углеводородов фенолы (например, *o*- и *m*-хлорфенолы, *o*-бром- и *o*-иодфенолы, *p*-хлортимол, 3,5-дибром-*o*-крезол<sup>12, 13</sup>, *o*-крезол, тимол<sup>14</sup>, *o*-стирилфенол<sup>15</sup>), замещенные аминфенолы (*N*-ацетил-*o*-аминофенол, *o*-нитробензиден-*o*-аминофенол<sup>16</sup>), нафтолы (например,  $\alpha$ -нафтол<sup>17, 48</sup>, 5-, 6-, 7- и 8-нитро-1-нафтолы<sup>18, 19</sup>, 2,4-дихлор-1-нафтол<sup>14, 20, 36</sup>, 2,3,4-трихлор-1-нафтол<sup>21</sup>, 2,3,4-трихлор-5-нитро-1-нафтол<sup>18</sup>), оксидифенилы (*o*-оксидифенил<sup>14, 22</sup>, *m*-оксидифенил<sup>22, 26, 27</sup>), анилиды  $\alpha$ -оксинафтойной кислоты (например, *p*-хлор-, *o*-бром-, 2,4-дихлоранилиды<sup>23</sup>), гетероциклические окиссоединения (8-оксихинолин<sup>24</sup>, 3-окси- и 2,6-диоксипиридины<sup>25</sup>) и др.

Цвет приведенных выше классов красителей изменяется в пределах от синего до зеленого. Желтых и пурпурных красителей, необходимых для образования цветных изображений, с подобными компонентами получить нельзя.

Эрлих и Закс<sup>28, 29, 30</sup> получили ряд азометиновых соединений конденсацией ароматических нитрозосоединений с веществами, имеющими активную метиленовую группу, как бензилцианид, *p*-нитробензилцианид, динитрил малоновой кислоты, 1-фенил-3-метилпиразолон (5) и др. Реакция конденсации протекает по схеме



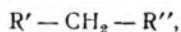
Р. Фишер и Зигрист<sup>11</sup> предположили, что подобные же соединения можно получать при окислении соответствующих диаминов или аминфенолов совместно с соединениями, обладающими реакционноспособными метиленовыми группами. Предположение это подтвердилось и

\* Лигнонами называются двуядерные *p*-хиноны.



таким образом была получена возможность образования в пленках желтых и пурпурных красителей.

Строение компонентов для пурпурного и желтого красителей в самом общем виде можно представить формулой



где  $R'$  и  $R''$  — радикалы, сообщающие подвижность водородным атомам:  $RCO-$ ,  $RCS-$ ,  $ROCO-$ ,  $RNHCO-$ ,  $NC-$ ,  $C_6H_5-$ ,  $-OR-$ ,  $-SR-$  и др. (причем  $R'$  и  $R''$  совместно могут образовывать кольцо).

Для образования желтых красителей в качестве компонентов применяются различные производные ацилацетона и ацилуксусных кислот, преимущественно анилиды последних с такими заместителями, как  $Cl$ ,  $Br$ ,  $NO_2$  и др., причем фенильный остаток анилида может быть заменен каким-либо другим карбо- или гетероциклом.

В патентной литературе указываются, например, следующие соединения: бензоилацетон<sup>31, 32</sup>,  $\beta$ -нафтоилацетон<sup>33</sup>,  $p$ -хлор- и 2,4-диметилбензоилацетон<sup>34</sup>, анилид ацетоуксусной кислоты<sup>35</sup>, его 4-бензоил-<sup>41</sup>, 4-нитро-<sup>26</sup>, 4-бром-<sup>32</sup> и 2,5-дихлорпроизводные<sup>36</sup>, 2-ацетоацетиламинобензтиазол<sup>41</sup>, 2', 2''-ди(ацетоацетиламино)-1, 2, 4, 5-бензо-бис-тиазол<sup>37</sup>, анилид бензоилуксусной кислоты<sup>42</sup>, этиловые эфиры  $\gamma$ -хлорацетоуксусной и пропионилуксусной кислот<sup>33</sup>, вторичные арилиды  $\alpha$ -фурфуронилуксусной кислоты<sup>38</sup> и др.

Указывается также применение производных малоновой кислоты<sup>39</sup>, например, 1-карбэтоксиацетиламино-2-метоксибензола, и пировиноградной кислоты<sup>40</sup>.

Если одним из радикалов в указанной выше формуле является группа  $-CN$  ( $R' = CN$ ), а другим арил или ацил ( $R'' = Ar, RCO-$ ), то такие соединения (арилацетонитрилы и ацилацетонитрилы) образуют красные и пурпурные красители.

Из арилацетонитрилов рекомендуются  $p$ -нитро- и 2,4-динитрофенилацетонитрилы<sup>26, 43, 41</sup>; в числе ацилацетонитрилов называются 3- $\omega$ -цианацетилаценафтен, 1- $\omega$ -цианацетилкумарон, 3- $\omega$ -цианацетилдифениленон-оксид,  $p$ -феноксibenзоилацетонитрил<sup>45</sup> и  $p$ -толуилацетонитрил<sup>46</sup>.

Включение метиленовой группы в кольцо приводит к значительному углублению цвета. Большинство циклических соединений с метиленовой группой в кольце образует красные, пурпурные и даже синие красители.

Особенно часто в патентной литературе приводятся как простейшие производные пиразолона (5), так и соединения, содержащие 2-пиразолоновых остатка<sup>47</sup>, связанных фениленовой или нафтиленовой группой.

К простейшим производным относятся 1-фенил-3-метилпиразолон (5)<sup>48</sup> и его замещенные в фенильном ядре [например, 1-(2'-галоидофенил)- и 1-(4'-сульфофенил)-3-метилпиразолоны (5)]<sup>35, 49</sup>, 1-фенил-3-окси- и 1-фенил-3-карбоксипиразолоны<sup>50</sup>, 3- $\alpha$ -фурилпиразолон<sup>50</sup>, 1-арил-3-ариламинопиразолоны (5)<sup>51</sup> и др.

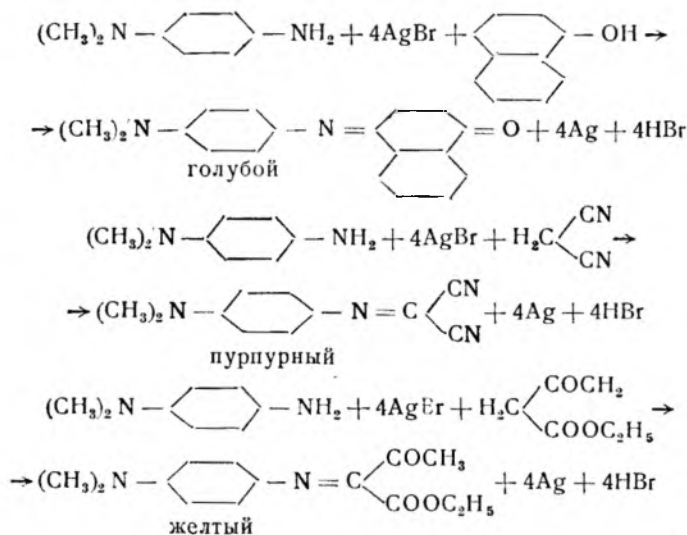
К этой же группе циклических соединений относятся  $N$ -замещенные оксиндолы<sup>52</sup> (например,  $N$ -метил- и  $N$ -этил-оксиндолы)<sup>53</sup>, тиониндоксил, кумарон и их замещенные<sup>53, 54</sup>.

Имеются указания на применение изоксазолонов в качестве компонентов для пурпурных красителей (фенилизоксазолон, фенилен-бис-изоксазолон)<sup>55</sup>.

В качестве проявляющих веществ в патентной литературе чаще всего указываются моно- и несимметричные диалкильные  $N$ -замещенные  $p$ -фенилендиамины, 2-амино-5-диэтиламинотолуол, замещенные  $p$ -аминофенолы, ди(оксизтил)- $p$ -фенилендиамин<sup>6</sup> и др.

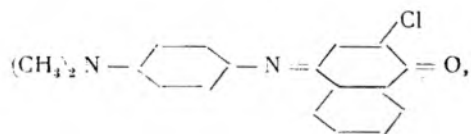
В одном из французских патентов <sup>53</sup> приведен список компонентов для цветного проявления с распределением этих веществ по классам соединений, исчерпывающий почти всю патентную литературу (174 наименования).

Хотя ни в работах Р. Фишера и Зигриста, ни в каких-либо сообщениях других авторов не приведено никаких экспериментальных данных о строении красителей, образующихся в эмульсионных слоях при цветном проявлении, тем не менее во всех обзорных статьях, посвященных этому вопросу, мы встречаем уравнения этих реакций, например <sup>56</sup>:



В результате работы, проведенной А. Е. Порай-Кошицем (с сотрудниками) <sup>57</sup> в лаборатории красящих и волокнистых веществ ЛХТИ, впервые экспериментально было доказано, что при совместном окислении бромистым серебром *p*-диалкиламиноанилинов с фенолами и соединениями, содержащими активную метиленовую группу [1-фенил-3-метилпиразолон (5)] образуются те же самые красители, как и при конденсации соответствующих нитрозосоединений с теми же компонентами, т. е. инданилины и азометины.

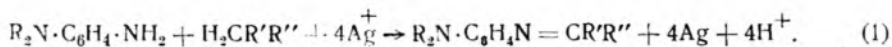
Кроме того, было установлено <sup>57</sup>, что при окислении бромистым серебром смеси *p*-аминодиметиланилина и 2-хлор- и 2,4-дихлор-1-нафтола образуется один и тот же краситель, имеющий следующее строение:



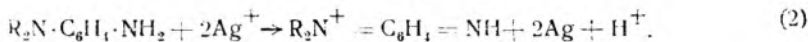
т. е. в случае 2,4-дихлор-1-нафтола реакция образования красителя идет с вытеснением хлора из 4-положения.

Одним из нас <sup>58</sup> также было показано, что и в самом эмульсионном слое при цветном проявлении *p*-аминодиметиланилином в присутствии в качестве компонента 1-фенил-3-метилпиразолона (5) образуется азометиловый краситель, идентичный с полученным Заком <sup>13</sup> при конденсации *p*-нитрозодиметиланилина с 1-фенил-3-метилпиразолоном (5).

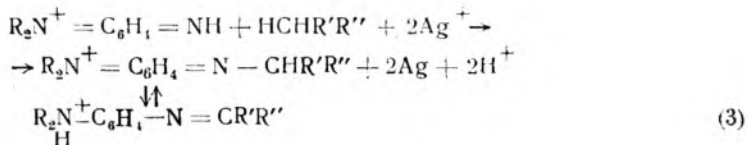
Изучением механизма реакции цветного проявления занимался Тэлл <sup>59</sup>. Суммарное уравнение реакции цветного проявления в ионной форме он представляет следующим образом:



Это уравнение можно разложить на два. Первой стадией процесса можно считать образование хинондиимина как продукта окисления проявителя



Второй стадией является образование молекулы красителя путем соединения диимина с компонентом, причем происходит дальнейшее восстановление двух ионов серебра



Если сложить два последних уравнения, то легко убедиться, что освобождается только три иона водорода, в качестве четвертого катиона появляется краситель. Но, в конечном счете, эффект получается такой же, какой дается и в уравнении (1).

Если бы удалось провести реакцию со стадии диимина, т. е. по уравнению (3), то 1 молекула красителя образовалась бы на 2 атома серебра.

Свои исследования Тэлл проводил с солянокислым 2-амино-5-диэтиламинотолуолом. Хинондиимин он получал в растворе окислением 2-амино-5-диэтиламинотолуола бромной водой в уксуснокислой среде. При прибавлении к этому раствору компонента, щелочи и окислителя ни в одном случае не был получен чистый краситель: дихлорнафтол давал лиловато-красный, а *p*-нитробензилцианид — коричневатокрасный раствор.

Но если компонент и щелочь добавлялись к раствору проявителя до прибавления брома, то в случае дихлорнафтола после окисления получался чистый сине-зеленый краситель, с *p*-нитробензилцианидом — пурпурный.

На основании своих исследований Тэлл пришел к заключению, что обычное объяснение реакции цветного проявления, заключающееся в том, что продукты окисления проявляющего вещества конденсируются с компонентом, образуя красители, является неправильным, так как эти продукты окисления не дают чистого красителя. Образование красителя может произойти только при одновременном взаимодействии трех реагирующих веществ, т. е. проявителя, компонента и окислителя.

Для получения в отдельных слоях пленки изображений различного цвета при использовании описанных диффундирующих компонентов требуется применение последовательного цветного проявления (процесс Кодахром).

Задачу получения в каждом слое изображений требуемого цвета можно разрешить и путем одновременного проявления всех слоев, если устранить возможность диффузии из слоя в слой введенных в эмульсию компонентов.

Таким путем эта задача и разрешена для многослойных пленок Агфаколор (недиффундирующие компоненты) и Кодаколор (защищенные компоненты).

Осуществление идеи получения недиффундирующих компонентов заключается в том, что в молекулы их вводятся радикалы, которые увеличивают размер молекул и придают им коллоидные свойства, либо благодаря введенным радикалам молекулы компонентов приобретают сродство к желатине.

Сущность способа с защищенными компонентами состоит в том, что

компоненты находятся в слоях не в растворенном виде, но в виде мельчайших частичек, окруженных оболочкой органических веществ<sup>60</sup>, какими, возможно, являются различные искусственные смолы, как поливинилацетаты, поливинилацетаты и др.<sup>61</sup>. При проявлении продукты окисления проявляющих веществ растворяются в этих органических веществах и вступают во взаимодействие с компонентами. К сожалению, более подробных сведений о способе с защищенными компонентами в литературе не имеется.

Относительно недиффундирующих компонентов, их строения и отчасти приготовления имеется довольно большой материал (преимущественно патенты), полностью охватить который в рамках настоящей статьи не представляется возможным. Поэтому в дальнейшем будут указаны лишь важнейшие принципиальные направления в разрешении задачи получения недиффундирующих компонентов с приведением сравнительно небольшого количества примеров.

К недиффундирующим компонентам предъявляется целый ряд требований в отношении абсорбции получающихся из них красителей, скорости конденсации, индифферентности по отношению к галлоидосеребряным эмульсиям, растворимости и отсутствия диффузии<sup>62</sup>.

В химическом отношении эти компоненты относятся к тем же классам соединений, что и диффундирующие компоненты, т. е. являются фенолами или соединениями с реакционноспособной метиленовой группой. В качестве основных веществ особенно большое значение имеют производные анилида бензоилуксусной кислоты (для желтого изображения), 1-фенил-3-метилпиразолона (5) (для пурпурного изображения) и анилида 1,2-оксинафтойной кислоты (для голубого изображения).

Компоненты становятся недиффундирующими при введении в молекулы их остатков алифатических кислот и углеводов, содержащих более пяти углеродных атомов<sup>63-71</sup>. Такие остатки можно ввести путем ацилирования аминогрупп компонентов хлорангидридами алифатических кислот (каприловой, лауриновой, пальмитиновой, стеариновой и др.) или при взаимодействии кислотной группы компонента с соответствующими аминами (октадециламином, гексадециламином, цетиламином и др.).

Кроме того, остаток углевода может быть присоединен непосредственно к одному из углеродных атомов молекулы компонента.

Особенно пригодными эти компоненты оказываются при наличии сообщающих растворимость сульфо-, окси- и карбоксигрупп. В виде примеров такого рода недиффундирующих компонентов можно привести следующие: 4-стеариламино-3-сульфоанилид 1,2-оксинафтойной кислоты<sup>63</sup> и дециламид 1,2-оксинафтойной кислоты<sup>64</sup> (для голубого изображения), продукт сульфирования 1-(*m*-олеиламинофенил)-3-метилпиразолона (5)<sup>64</sup> и 5-октадецилоксиндол<sup>68</sup> (для пурпурного), *p*-карбоксанилид *m*-стеариламинобензоилуксусной кислоты<sup>63, 64, 69, 71</sup> и сульфоанилид пальмитоилуксусной кислоты<sup>70</sup> (для желтого).

Имеется также указание на получение недиффундирующих четвертичных солей гетероциклических оснований, имеющих активную метильную группу, с высшими галлоидными алкилами, например хлордодецилат хинальдина<sup>72</sup>.

Введение в молекулы компонентов таких групп, которые придают красителям, применяемым для окраски хлопчатобумажных тканей, субстантивный характер, приводит к получению недиффундирующих компонентов. Такими группами являются остатки дифенила, стильбена, диарилмочевины, бензтиазола,  $\beta$ -оксинафтойной кислоты, бензидина, толидина, дегидротио-*p*-толуидина, циануровой кислоты и др.<sup>73, 74</sup>. В виде примеров в патентах указываются следующие соединения: 1-(*p*- $\beta$ -оксинафтоиламинофенил)-3-метилпиразолон (5)<sup>74</sup>, 1-дифенил-3-ме-

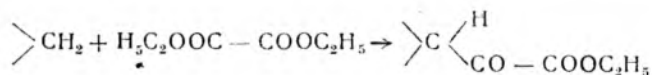
тилпиразолон (5) <sup>75</sup>, 4, 4'-ди-(*o*-оксибензоиламино)-стильбен <sup>73</sup>, дегидро-тио-*p*-толунид 1,2-оксинафтойной кислоты <sup>73</sup>, бензидид 1,2-оксинафтойной кислоты <sup>76, 77, 78</sup>, бензидид бензоилуксусной кислоты <sup>73, 77</sup>, *p-p'*-ди-(бензоилацетаминифенил)-мочевина <sup>73</sup> и др.

Недиффундирующие компоненты получают также путем введения в их молекулы гидроароматических и гидрогетероциклических остатков, например, 1-(4''-циклогексилбензоил-4'-аминофенил)-3-метилпиразолон (5) <sup>79</sup>, дициклогексиламид 1,2-оксинафтойной кислоты <sup>79</sup>, *p*-циклогексиланилид бензоилуксусной кислоты <sup>80</sup>, *p*-N-морфолиланилид ацетуксусной кислоты <sup>81</sup> и др.

Значительное количество патентов предлагает получать недиффундирующие компоненты путем введения в соединения указанных типов остатков полипептидов, белков, желатины или продуктов их гидролиза, альбумина <sup>82</sup>, остатков стероидов и желчных кислот (холевой C<sub>23</sub>H<sub>36</sub>(OH)<sub>3</sub>COOH, дезоксихолевой C<sub>23</sub>H<sub>37</sub>(OH)<sub>2</sub>COOH, литохолевой C<sub>23</sub>H<sub>38</sub>(OH)COOH, холановой C<sub>23</sub>H<sub>39</sub>COOH <sup>83</sup> и др.), остатков производных ментанового ряда, терпенов и камфана <sup>84</sup> (камфорной кислоты, камфанкарбоновой кислоты, аминокамфана, борнеола), остатков углеводов <sup>85</sup>, высокомолекулярных природных смол (абиетиновая кислота) <sup>86</sup>, высокомолекулярных полимерных карбоновых кислот и других полимеризатов неопределенного строения <sup>87</sup>.

Все указанные выше способы получения недиффундирующих компонентов основаны на введении в молекулы компонентов различных высокомолекулярных остатков с целью увеличения размера молекулы. Высокомолекулярные соединения могут также получаться, когда несколько молекул соединяются друг с другом, например, путем конденсации фенолов с альдегидами <sup>88</sup>.

Некоторые соединения с метиленовыми группами являются непригодными для цветного проявления вследствие их малой активности. В одном из патентов <sup>89</sup> предлагается превращать их в производные щавелево-этилового эфира по схеме



В такой форме эти соединения могут применяться в качестве компонентов благодаря повышенной реакционной способности.

Приведенный в этом обзоре патентной литературы материал по недиффундирующим компонентам является предельно кратким по содержанию, выявляет только самую сущность основной идеи создания таких веществ и показывает сложность проблемы.

Неизвестно, какое строение должны иметь компоненты, чтобы удовлетворять всем предъявляемым к ним требованиям. К. Мейер указывал, что «трудно установить зависимость между структурой и фотохимическими свойствами и получение пригодного в этом отношении компонента может быть лишь плодом многих систематических исследований» <sup>90</sup>.

Недиффундирующие компоненты являются сложными высокомолекулярными труднорастворимыми соединениями. Вследствие присутствия фенольных гидроксидов и кислых метиленовых групп они могут образовывать щелочные и аммониевые соли. Как указывалось выше, для увеличения растворимости вводятся иногда кислотные остатки. Компоненты вводятся в эмульсии в процессе их приготовления в водных или спиртовых растворах. Имеются указания, что с целью достижения наибольшей степени дисперсности к эмульсиям добавляются диспергирующие вещества, например игепон AP, глицерофосфорнокислый кальций <sup>91</sup>, соли желчных кислот (холевой) <sup>92</sup> и др. Эти вещества удаляются затем из эмульсий путем вымывания.

## МНОГОСЛОЙНЫЕ ПЛЕНКИ И ИХ ОБРАБОТКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ

На основе достижений в области цветного проявления и с использованием высокоразвитой техники полива тонких калиброванных эмульсионных слоев наиболее передовые фотографические концерны Америки и Европы Кодак и Агфа создали и ввели, начиная с 1935 г., в практику сначала любительской, а затем профессиональной фотографии и промышленной кинематографии постепенно все более и более совершенствуемые многослойные пленки с цветным проявлением — Кодахром и Агфакolor. По экономическим соображениям Кодак и Агфа не опубликовали принципиально важных технических особенностей производства пленок и процессов их фотографической обработки, которая также проводится в специальной сети лабораторий этих фирм. Поэтому в настоящем разделе статьи, посвященном описанию существующих типов многослойных пленок и способам их фотографической обработки, будут даны лишь известные из литературы краткие общие сведения по этому вопросу<sup>93</sup>.

Как уже вкратце указывалось выше, многослойные пленки Кодахром и Агфакolor, дающие в результате съемки обычной фотографической или кинематографической камерой и специальной фотографической обработки в лабораториях Кодак и Агфа уникальный цветной позитив, имеют принципиально одинаковое строение, диктуемое условиями необходимого цветоделения при фотографической съемке и цветовоспроизведения при субтрактивном получении трехцветного изображения.

Верхний эмульсионный слой содержит оптически несенсибилизированное галоидное серебро; следовательно, чувствителен к синей зоне спектра. Два других эмульсионных слоя оптически сенсибилизированы так, что средний слой чувствителен к лучам зеленой, а нижний слой — к лучам красной спектральной зоны. Между верхним и средним эмульсионными слоями находится желатиновая прослойка, содержащая коллоидное серебро степени дисперсности, необходимой для получения желтой окраски. Эта желатиновая прослойка служит желтым светофильтром, назначение которого состоит в том, чтобы исключить фотохимическое действие лучей фиолетово-синей части спектра на галоидное серебро среднего и нижнего эмульсионных слоев. Толщины отдельных эмульсионных слоев около 5 микронов, прослойки светофильтра около 2 микронов. Таким образом, суммарная толщина не превышает толщины слоя обычных светочувствительных пленок. В остальных деталях строения пленок Кодахром и Агфакolor имеется небольшая и мало существенная разница, обусловленная некоторыми особенностями процессов фотографической обработки этих пленок. Так, противоореольный слой пленки Кодахром, который изготовлен, по видимому, из сажи, диспергированной в ацетилфталатцеллюлозе, нанесен с обратной стороны пленки, так как по условиям обработки должен удаляться в процессе первого черного проявления. Противоореольный слой пленки Агфакolor, так же как и междуслойный светофильтр, состоит из коллоидного серебра и находится между нижним эмульсионным слоем и основой пленки, которая по соображениям безопасности у всех видов многослойных пленок делается из менее горючей ацетилпропионатцеллюлозы.

При экспонировании многослойной пленки в фотографической камере лучи трех спектральных зон, образующие оптическое изображение цветного объекта, фотохимически вызывают образование трех цветоделенных скрытых изображений в отдельных эмульсионных слоях пленки соответственно областям их спектральной светочувствительности.

После первого обычного черного проявления, например метологидрохиноновым проявляющим раствором, по месту скрытых изображений

образуются обычные состоящие из восстановленного серебра цветоделенные негативные изображения. По принципу, аналогичному процессу обращения фотографического изображения, оставшееся невосстановленным галоидное серебро трех эмульсионных слоев, образующее на этой стадии процесса цветоделенные позитивные галоидосеребряные изображения, не растворяется в гипосульфите, как это имеет место при фиксировании обычных негативов, а, будучи освещено, проявляется в специальных цветных проявляющих растворах, что ведет к образованию в верхнем слое желтого, в среднем пурпурного и в нижнем — голубого красителей. Эти красители, как уже указывалось ранее, образуются в процессе цветного проявления в результате взаимодействия между компонентами цветного проявления и продуктами окисления органического проявляющего вещества.

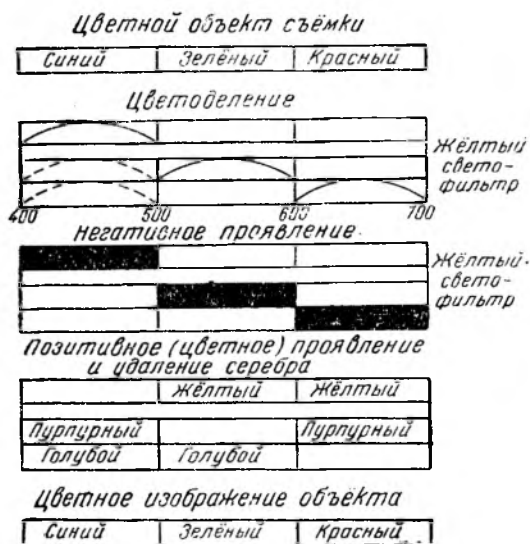


Рис. 6

Таким образом, после процесса цветного проявления все галоидное серебро пленки бывает полностью восстановлено. В каждом слое пленки лежит цветоделенное негативное серебряное изображение, цветоделенное позитивное серебряное изображение и сопутствующее ему частичное одноцветное изображение из красителя.

После удаления из пленки всего серебра (негативного и позитивного) эти три частичные одноцветные составляющие (желтое, пурпурное и голубое) образуют трехцветное фотографическое изображение. Схема такого процесса получения цветного изображения с обращением методом цветного проявления изображена на рис. 6.

Процессы Кодахром и Агфаколор принципиально отличны между собой лишь в отношении проведения цветного проявления. Пленка Агфаколор содержит введенные при изготовлении светочувствительных эмульсий недиффундирующие компоненты в слоях и благодаря этому фотографически обрабатывается с цветным проявлением, проводимым для всех трех слоев одновременно.

Пленка Кодахром обрабатывается<sup>94</sup> с использованием диффундирующих компонентов, вводимых в проявляющий раствор, следствием чего является обязательное последовательное цветное проявление эмульсионных слоев. Это удалось осуществить благодаря сохранению действия оптической сенсibilизации нижнего эмульсионного слоя после негативного проявления и возможности вследствие этого произво-

дить его селективное освещение красными лучами. Таким образом, в отличие от пленки Агфакolor, вторично освещаемой и обрабатываемой цветным проявляющим раствором одновременно для всех трех слоев, пленка Кодахром после обычного черного негативного проявления освещается со стороны основы через красный светофильтр, после чего позитивное галоидосеребряное изображение нижнего слоя полностью проявляется в цветном проявляющем растворе с образованием голубого красителя. Галоидное серебро прочих двух слоев пленки при этом не восстанавливается. Затем при помощи синего светофильтра осуществляется селективное освещение галоидного серебра верхнего слоя. Средний слой при этом не освещается благодаря наличию в пленке желтого светофильтра. Следующий процесс второго цветного проявления ведется при наличии в проявляющем растворе компонента для образования желтого красителя в верхнем слое пленки. В последнюю очередь с образованием пурпурного красителя проявляется галоидное серебро среднего эмульсионного слоя, который перед проявлением может уже быть освещен без соблюдения условий какой-либо избирательности в отношении спектрального состава.

До 1939 г. пленка Кодахром обрабатывалась по еще более сложному процессу, по ходу которого при первом цветном проявлении все три слоя проявлялись с образованием голубого красителя. Далее металлическое серебро верхнего и среднего слоев действием специальных медленно диффундирующих растворов превращалось снова в галоидное при одновременном разрушении в этих слоях голубого красителя. Второе цветное проявление вело к образованию в этих слоях пурпурного красителя. Вторичная отбеливающая с разрушением пурпурного красителя обработка распространялась на глубину одного верхнего слоя. Третье цветное проявление образовывало желтое изображение в верхнем слое пленки. Этот принцип фотографической обработки пленки Кодахром был известен под названием процесса с контролируемой диффузией<sup>95</sup>.

Получающиеся цветные фотографические снимки на прозрачной подложке (диапозитивы) Кодахром и Агфакolor обладают высокими качествами в отношении правильности цветопередачи, насыщенности передаваемых цветовых тонов и физических свойств снимка по причине практического отсутствия зернистости цветного изображения, состоящего из красителей.

В чем же заключается сущность фотографической обработки многослойных пленок с цветным проявлением и трудность установления необходимых условий этих процессов для получения фотографических изображений с правильной цветопередачей?

В первую очередь необходимо указать, что для процесса обработки многослойной пленки Кодахром, который является значительно более сложным по сравнению с процессом обработки Агфакolor, требуется использование таких диффундирующих компонентов и цветного проявляющего вещества, которые при цветном проявлении образуют триаду красителей, по спектральной характеристике светопоглощения наиболее удовлетворяющих требованиям трехцветного субтрактивного образования цвета.

В многослойной пленке Агфакolor необходимые для получения колориметрически согласованной триады красителей компоненты в виде недиффундирующих в желатиновом геле соединений введены в эмульсионные слои; таким образом, для этой пленки в отношении веществ для цветного проявления требуется правильный выбор лишь цветного проявляющего вещества.

Что касается фотографических условий процесса обработки многослойных пленок для получения цветного изображения, то к первому



черному негативному проявлению предъявляются требования равномерного проявления негативных цветоделенных изображений в отдельных слоях пленки. В отношении условий цветного проявления для процесса Кодахром прежде всего важно точное распределение образующихся красителей по соответствующим слоям пленки. Кроме того, для обоих рассматриваемых процессов учетом всех факторов, влияющих на количественный выход красителя при цветном проявлении, как-то: концентраций компонентов, проявляющего вещества, сульфита натрия, растворителей серебра, замедляющих процесс проявления веществ и степени щелочности раствора, необходимо обеспечить образование правильных одноцветных частичных составляющих для получения должного баланса, т. е. цветового равновесия в трехцветном фотографическом изображении.

Отрицательной стороной описанных фотографических процессов на многослойных пленках с цветным проявлением Кодахром и Агфакolor являлось использование процесса обращения и, как следствие этого, получение снимка в единственном экземпляре. Исследовательские лаборатории Кодак и Агфа усиленно разрабатывали проблему печати и получения копий цветных фотографических изображений на многослойной пленке и успешно справились с этой задачей. Для размножения 16-мм копий кинофильмов Кодахром выпущен специальный сорт многослойной пленки Кодахром для печати дубликатов с первичного цветного позитива. Кроме того, разработаны два не выпускаемых в продажу вида многослойных пленок с наименованием процессов Миниколор и

Систематика существующих цветных фотографических процессов на многослойных светочувствительных материалах с цветным проявлением

		Процессы с обращением фотографического изображения для получения		Процессы с раздельным получением цветного негатива (в дополнительных цветах) и цветного позитива	
		первичного цветного позитива	дубликатов с первичного цветного позитива	на прозрачной подложке	на непрозрачной подложке
			на прозрачной подложке		
Процессы с последовательным цветным проявлением селективно засвечиваемых слоев при введении диффундирующих компонентов в проявляющий раствор		Кодахром	Кодахром	Миниколор Котавахром	
Процессы с одновременным цветным проявлением при введении в эмульсионные слои пленки	Компонентов, недиффундирующих в желатине благодаря усложненной молекуле	Агфаколор Энскоколор		Агфаколор	Агфаколор
	Компонентов, закрепленных в желатине по принципу защиты органическими веществами с избирательной диффузией для продуктов окисления проявителя	Кодаколор	Кодаколор		Кодаколор

Котавахром<sup>96</sup>, на которых в лабораториях Кодак по принципу обработки Кодахром с цветных диапозитивов Кодахром по заказу изготавливаются увеличенные цветные копии на непрозрачной пигментированной белой ацетилцеллюлозной подложке.

Изготовление копий цветных фотографических изображений в процессе Агфаколор достигнуто по иному способу, а именно, получением на многослойной цветной негативной пленке цветного негатива, т. е. фотографического изображения в дополнительных цветах путем прямого цветного проявления экспонированной пленки и последующей печати с него на позитивной многослойной пленке<sup>97</sup>.

На многослойных материалах с таким отдельным негативным и позитивным процессом лабораториями Агфа изготавливаются цветные отпечатки на фотобумаге и производятся полнометражные цветные кинофильмы.

Этот способ принципиально невозможен для процесса Кодахром, использующего цветное проявление с диффундирующими компонентами, вследствие чего экспонированная многослойная пленка не может быть проявлена в цветной негатив.

Для осуществления возможности отдельных процессов негативного проявления и позитивной печати с цветного негатива большого числа копий фирма Кодак также разработала процесс с одновременным цветным проявлением Кодаколор<sup>60</sup>, пойдя, видимо, из-за существующих патентных ограничений по пути закрепления обычных диффундирующих компонентов в желатиновой среде по принципу защиты органическими веществами с избирательной диффузией для продуктов окисления цветного проявляющего вещества.

В приводимой таблице представлена дифференциация существующих цветных фотографических процессов на основании принципиальных особенностей, положенных в основу изготовления многослойных материалов и их фотографической обработки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. B. Homolka, Phot. Korresp., 1907, 55, 115.
2. B. Homolka, Jahrbuch für Phot. und Reproduktionstechnik, 1914, 22.
3. K. Meyer, Die farbenphotographischen subtraktiven mehrschichten Verfahren, Fortschritte der Photographie, т. II, стр. 380, 1940.
4. S. Gabriel, J. Colman, Ber., 33, 996, 1900.
5. F. Russig, J. prakt. Chem., 62, 30, 1900.
6. A. G. Tull, Brit. J. Phot., 85, 6473 1938.
7. См. также фр. пат. 804649, 7.IV, 1936 (С. 1937, I, 1359).
8. I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., франц. пат. 807002, 2.VI.36 (С. 1937, I, 2019).
9. K. u. L. Schinzel, Das Lichtbild, II, 172, 1936 (по реферату Phot. Ind., 34, 942, 1936).
10. Например, герм. пат. 257167 (J. Friedman, Am. Phot., 34, 914, 1940).
11. R. Fischer, H. Siegrist, Eder's Jahrbuch, 1914, 342 (реферат статьи в Phot. Korresp., 1914, 640). 12. Kodak Ltd., брит. пат. 478984, 23.IV.36 (С. 1938, I, 3875).
13. Eastman Kodak Co., M. W. Seymour, ам. пат. 1900870, 26.IV, 32 (С. 1933, I, 3667).
14. Kodak-Pathé, франц. пат. 860363, 23.IX.39 (С. 1941, II, 707).
15. Kodak Ltd, брит. пат. 479889, 23.IV.36 (С. 1938, I, 3876).
16. Брит. пат. 478985, 23.IV, 36 (С. 1938, I, 3876).
17. L. Mannes, L. Godowsky, франц. пат. 781168, 12.XI.34 (С. 1935, II, 2326).
18. Kodak Ltd., брит. пат. 524040, 20.I.39 (С. 1941, II, 444).
19. Eastman Kodak Co., P. W. Vittum, W. D. Peterson, ам. пат. 2266452 (Month. Abstr. Bull., 28, 3, 145).
20. Eastman Kodak Co., L. Mannes, L. Godowsky, ам. пат. 2191037, 12.XI.38.
21. Eastman Kodak Co., L. Mannes, L. Godowsky, ам. пат. 2091713, 27.II.35; 2059884, 21.IX.32.
22. Eastman Kodak Co., L. Mannes, L. Godowsky, ам. пат. 2159280, 18.IV.37.
23. Kendall, Collins, брит. пат. 519208, 17.IX.38 (С. 1941, I, 1508).
24. Kodak Ltd., брит. пат. 478986, 23.IV.36 (С. 1938, I, 3876).
25. I. G. Farbenind. Akt.-Ges., итал. пат. 373386, 5.IV.39 (С. 1940, II, 2264).
26. Eastman Kodak Co., L. Mannes, L. Godowsky, ам. пат. 2113329, 27.II.35.

27. Eastman Kodak Co., L. Mannes, L. Godowsky, ам. пат. 2039730, 27.II.35.
28. P. Ehrlich, F. Sachs, Ber., 32, 2341, 1899.
29. F. Sachs, Ber., 33, 959, 1900.
30. F. Sachs, H. Barschall, Ber. 35, 1437, 1902.
31. Eastman Kodak Co., L. Mannes, L. Godowsky, ам. пат. 2113330, 27.II.35.
32. Kodak-Pathé, франц. пат. 804472, 27.II.36 (С. 1937, I, 3876).
33. Kodak Ltd., брит. пат. 478933, 23.IV.36 (С. 1938, I, 3875).
34. Kodak Ltd., брит. пат. 525765, 28.II.39 (С. 1941, II, 444).
35. B. Gaspar, брит. пат. 520575, 21.VII.38 (С. 1941, I, 733).
36. Kodak-Pathé, франц. пат. 860363, 23.IX.39 (С. 1941, II, 707).
37. Du Pont Film Mfg. Corp., E. B. Middleton, A. B. Jennings, ам. пат. 2140540, 19. II. 37 (С. 1939, I, 2123); брит. пат. 497698, 17.II.38 (С. 1939, I, 2544).
38. Veracol Film Syndicate Ltd., H. D. Murgau, брит. пат. 507611, 18.XII.37 (С. 1939, II, 3664); Du Pont Film Mfg. Corp. A. B. Jennings, E. B. Middleton, ам. пат. 2184303, 24.VI.38 (С. 1940, I, 2599).
39. J. H. Reindorp, брит. пат. 518017, 3.VIII.38 (С. 1941, I, 1508); Ilford Ltd. J. H. Reindorp, ам. пат. 2269481 (Month. Abstr. Bull. 28, 3, 145); I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., франц. пат. 828603, 2.XI.37 (С. 1938, II, 2224).
40. I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., франц. пат. 852803, 7.IV.39 (С. 1940, II, 1980).
41. Eastman Kodak Co., L. Mannes, L. Godowsky, ам. пат. 2108602, 15.XII.36.
42. Брит. пат. 464398, 13.IX.35 (Phot. Abstr., XVII, 68, 237, 1937).
43. Eastman Kodak Co., L. Mannes, L. Godowsky, ам. пат. 2059887, 27.II.35.
44. Kodak A.-G., P. W. Vittum, L. Busch, герм. пат. 699583, 10.I.37 (С. 1941, II, 1584).
45. Kodak Ltd., брит. пат. 478942, 23.IV.36 (С. 1938, I, 3875); Eastman Kodak Co., L. Mannes, L. Godowsky, ам. пат. 2115394, 14.X.36.
46. Kodak Ltd., брит. пат. 474353, 23.IV.36 (С. 1938, I, 1723).
47. Kodak Ltd., брит. пат. 496196, 24.V.37 (С. 1939, I, 2123); Du Pont Film Mfg. Co., ам. пат. 2200924, 24.VI.38 (С. 1940, II, 1980).
48. I. G. Farbenind. Akt.-Ges., брит. пат. 467087, 5.XII.35 (Phot. Abstr. XVIII, 69, 6, 1938).
49. I. G. Farbenind. Akt.-Ges., бельг. пат. 443050, 14.X.41 (С. 1944, I, 408).
50. Kodak Ltd., брит. пат. 478990, 23.IV.36 (С. 1938, I, 3876).
51. Eastman Kodak Co., H. D. Porter, A. Weissberger, брит. пат. 553507, 20.XI.41 (Month. Abstr. Bull. 29, 10, 400).
52. Kodak Ltd., брит. пат. 478983, 23.IV.36 (С. 1938, I, 3875);
53. Kodak-Pathé, франц. пат. 836144, 11 I. 39;
54. Veracol Film Syndicate Ltd., H. D. Mur-ray, брит. пат. 500047, 30.VII.37 (С. 1939 I, 3839).
55. I. G. Farbenind. Akt.-Ges., брит. пат. 460599, 27.VII.35 (Phot. Abstr. XVII, 67, 124, 1937).
56. J. Egger, G. Heymer, Veröff. des wissenschaftlichen Zentrallaboratoriums der photographischen Abteilung Agfa, Bd. V, 7.
57. А. Е. Порай-Кошиц (при участии Б. А. Порай-Кошица, М. И. Крыловой, Н. В. Хромова и студентов И. Д. Зайцева, Я. З. Зайденберга и Р. Я. Хвиливицкого), Известия Академии Наук, ОХН, 3, 261, 1945.
- 57а. М. И. Крылова, Труды ЛХТИ, вып. XI, 47, 1941.
58. Г. И. Арбузов, Отчет НИКФИ, 1940.
59. A. G. Tull, Brit. J. of Phot., 85, 627, 1938; 86, 115, 1939.
60. C. E. K. Mees, Monthly Abstr. Bull, 28, 3, 113, 1942; С. 1943, I, 2374; С. 1943, II, 799.
61. Eastman Kodak Co., S. S. Fierke, ам. пат. 2272191 (Month. Abstr. Bull., 28, 4, 180, 1942).
62. К. Мейер, I. с. 3, стр. 385.
63. Agfa Anso Corp., G. Wilmanns, K. Kometat, W. Schneider, A. Fröhlich, R. Brodersen, ам. пат. 2186849, 5.VIII. 36.
64. I. G. Farbenind. Akt.-Ges., брит. пат. 465823, 12.VIII.35.
65. I. G. Farbenind. Akt.-Ges., франц. пат. 876814, 7.VIII.41 (С. 1943, I, 2172).
66. I. G. Farbenind. Akt.-Ges., бельг. пат. 442163, 17.VII.41 (С. 1944, I, 266).
67. I. G. Farbenind. Akt.-Ges., бельг. пат. 430618, 13.X.38 (С. 1939, II, 2302).
68. Agfa Anso Corp., W. Schneider, ам. пат. 2186045, 2.II.39.
69. I. G. Farbenind. Akt.-Ges., франц. пат. 846624, 25.XI.38 (С. 1944, I, 3180).
70. Zeiss Ikon, франц. пат. 873192, 19.VI. 41 (С. 1943, I, 1027).
71. I. G. Farbenind. Akt.-Ges., брит. пат. 481501, 7.VI.36.
72. Agfa Anso Corp., W. Schneider, H. Loleit, ам. пат. 2186736, 24.VI.38.
73. Agfa Anso Corp., G. Wilmanns, W. Schneider, E. Bauer, ам. пат. 2179239, 13.XI.37.
74. I. G. Farbenind., Akt.-Ges., франц. пат. 803566, 19.III.36 (С. 1937, I, 504).
75. Agfa Anso Corp., E. Bauer, ам. пат. 2177632, 5.VIII.36.
76. Agfa Anso Corp., W. Schneider, ам. пат. 2156821, 26.VIII.37 (С. 1939, II, 983).
77. I. G. Farbenind. Akt.-Ges., брит. пат., 475191, 20.V.36 (С. 1938, I, 1928).
78. I. G. Farbenind. Akt.-Ges., франц. пат. 825186, 4.VIII.37 (С. 1938, I, 4140); I. G. Farbenind. Akt.-Ges., франц. пат. 826602, 10.II.37 (С. 1938, II, 479).
79. Agfa Anso Corp. A. Fröhlich, W. Schneider, ам. пат. 2186719, 18.XI.37.
80. I. G. Farbenind. Akt.-Ges., франц. пат. 830878, 16.XII.37 (С. 1939, II, 1622).
81. Du Pont Film Mfg. Corp., ам. пат. 2133937, 15.II.37 (С. 1938, I, 315); Du Pont Film Mfg. Corp., брит. пат. 497463 15.II.38 (С. 1939, I, 2544).

82. I. G. Farbenind. Akt.-Ges., брит. пат. 484698, 2.IX.36; I. G. Farbenind. Akt.-Ges., франц. пат. 825233, 5.VIII.37 (С. 1938, I, 4140); Agfa Anasco Corp., W. Schneider, A. Fröhlich, ам. пат. 2179244, 13.VIII.37.
83. Agfa Anasco Corp., G. Wilmanns, W. Schneider, A. Fröhlich, ам. пат. 2186851, 1.X.37; I. G. Farbenind. Akt.-Ges., франц. пат. 827626, 6.X.37 (С. 1938, II, 1355).
84. Agfa Anasco Corp., G. Wilmanns, W. Schneider, ам. пат. 2186852, 23.XI.37; I. G. Farbenind. Akt.-Ges., франц. пат. 830926, 17.XII.37 (С. 1939, II, 2302); I. G. Farbenind. Akt.-Ges., франц. пат. 873502, 30.VI.41 (С. 1943, I, 480); General Aniline and Film Corp., A. Fröhlich, W. Schneider, ам. пат. 2323590 (Month. Abstr. Bull. 29, II, 422); I. G. Farbenind. Akt.-Ges., брит. пат. 491959, 8.I.37 (Phot. Abstr., XIX, 73, 70, 1939).
85. Agfa Anasco Corp., W. Schneider, A. Fröhlich, ам. пат. 2186732, 17.VIII.37; I. G. Farbenind. Akt.-Ges., франц. пат. 825878, 24.XII.37 (С. 1938, II, 643).
86. I. G. Farbenind. Akt.-Ges., брит. пат. 489274, 22.X.36 (Phot. Abstr., XIX, 73, 70, 1939); I. G. Farbenind. Akt.-Ges., франц. пат. 827625, 6.X.37 (С. 1938, II, 1354); I. G. Farbenind. Akt.-Ges., франц. пат. 878943, 31.I.42 (С. 1944, I, 408).
87. I. G. Farbenind. Akt.-Ges., герм. пат. 738044, 17.VII.35 (С. 1944, I, 265); I. G. Farbenind. Akt.-Ges., дат. пат. 56759, 3.VII.36 (С. 1940, I, 2272).
88. Agfa Anasco Corp., W. Schneider, ам. пат. 2186734, 29.X.37.
89. I. G. Farbenind. Akt.-Ges., франц. пат. 818388, 25.II.37 (С. 1938, I, 247).
90. К. Мейер, I. с., стр. 392.
91. I. G. Farbenind., Akt.-Ges., брит. пат. 455556, 18.IV.35 (С. 1937, I, 1628).
92. I. G. Farbenind., Akt.-Ges., франц. пат. 873707, 8.VII.41 (С. 1943, I, 480).
93. К. Мейер, I. с.<sup>3</sup>, стр. 366—410; В. Чельцов, Кинофототехника, 1944, I, 47.
94. «Processing Kodachrome», International Photography, 1941, 3, 16—18.
95. J. S. Friedman, Am. Phot., 1938, 53.
96. International Photographer, 1941, 8, 24; American Cinematographer, 1941, 8, 439.
97. F. Lautenschläger, Fot. Rundschau, 79, 171, 174, 1942 (Month. Abstr. Bull., 29, 11).

НОВЫЕ АДсорбЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
ПОВЕРХНОСТИ АДсорбЕНТОВ

А. В. Киселев \*

«Наиболее значительной причиной, задержавшей в течение многих лет исследование свойств поверхности твердых тел, несомненно была невозможность определения абсолютных или даже относительных величин поверхностей тонко-раздробленных твердых тел».

В. Д. Гаркинс, 1944

## I. ВВЕДЕНИЕ

Измерение величины удельной поверхности адсорбента представляет большую важность не только потому, что она, в основном, определяет количество адсорбируемого вещества, но также и для вычисления величин адсорбции, поверхностной энергии и ее изменений, работы и теплоты адсорбции и смачивания, отнесенных к единице поверхности адсорбента. Обычно все эти величины относятся, вследствие отсутствия сведений о величине удельной поверхности, к единице массы или объема адсорбента.

Поверхность адсорбента играет большую роль и в ряде важнейших явлений, непосредственно связанных с адсорбцией, в гетерогенном катализе. Выяснение существования, протяженности, относительной величины особых активных участков поверхности, областей миграции при образовании активного ансамбля является весьма важным для теории гетерогенного катализа<sup>1</sup>.

Однако в случае пористых адсорбентов и катализаторов громадную роль играет не только величина и природа поверхности, но и структура пор, которая весьма своеобразно изменяет адсорбционные свойства по сравнению с непористыми поверхностями.

В случае весьма тонкопористых адсорбентов возникает так называемый эффект ультрапористости, связанный с невозможностью проникновения крупных молекул в тонкие поры. Этот эффект уже давно был наблюден при адсорбции из растворов тонкопористыми углями из сахара (Хербст<sup>2</sup>, Некрасов<sup>3</sup>, Дубинин<sup>4</sup>); им объясняются замеченные случаи обращения величин теплот смачивания в гомологических рядах (Годешон<sup>5</sup>, Ильин<sup>6</sup>). Этот эффект был обнаружен и при адсорбции паров веществ весьма простого строения (Дубинин и Заверина<sup>7</sup>). Эммет и Де-Витт<sup>8</sup> нашли его («эффект сита») на шабазите при переходе от адсорбции водорода к адсорбции азота при  $-195^{\circ}$ . Таким образом, в случае тонкопористых адсорбентов величина удельной поверхности перестает быть однозначной по отношению к адсорбции различных веществ.

Однако это крайние случаи, ярко проявляющиеся только на особо тонкопористых адсорбентах. Для нормальных адсорбентов по отношению к небольшим молекулам близких размеров этот эффект не играет столь исключительной роли. Кроме того, в последнее время все большее внимание уделяется изучению адсорбции и теплот адсорбции на кристаллических непористых адсорбентах (работы Гаркинса и его сотруд-

\* Под редакцией акад. М. М. Дубинина.

ников<sup>9-20</sup>, Б. В. Ильина и его сотрудников<sup>21</sup>, Ивинга<sup>22-23</sup>, Ленеля<sup>24</sup>, Орра<sup>25</sup> и др.), для которых возможны теоретические вычисления адсорбционного потенциала. Для сравнения выводов теории и эксперимента здесь исключительно важную роль играет возможно более точное определение удельной поверхности. Последнее позволяет получить абсолютные значения адсорбционных величин, тогда как обычно приходится ограничиваться относительными величинами в каждой отдельной работе (в расчете на 1 грамм).

В настоящей работе мы не имеем возможности дать полный обзор всех методов, когда-либо применявшихся для определения поверхности адсорбентов. Старые методы изложены в ряде монографий (Дубинин<sup>26</sup>, Райдил<sup>27</sup>, Мак-Бэн<sup>28</sup>, Блю и Штарк<sup>29</sup>). Поэтому мы затронем только общие вопросы, относящиеся к этим методам, выясненные в последнее время, и остановимся главным образом на новых методах определения удельной поверхности жестких адсорбентов, связанных с исследованиями изотерм, и теплот адсорбции паров. Вопросы структуры поверхности адсорбентов, микропористости и их влияния на адсорбционные свойства и энергию адсорбции в этой работе не могут быть освещены достаточно полно. Этим вопросам мы посвятим специальную работу.

## II. ВНЕШНЯЯ И ВНУТРЕННЯЯ ПОВЕРХНОСТИ АДсорбЕНТОВ. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ РАЗМЕРОВ ЗЕРЕН. МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Имеющиеся микрофотографии адсорбентов, снятые при помощи обычных и электронных микроскопов, показывают, что в случае тонкопористых адсорбентов увеличение разрешающей способности прибора по-

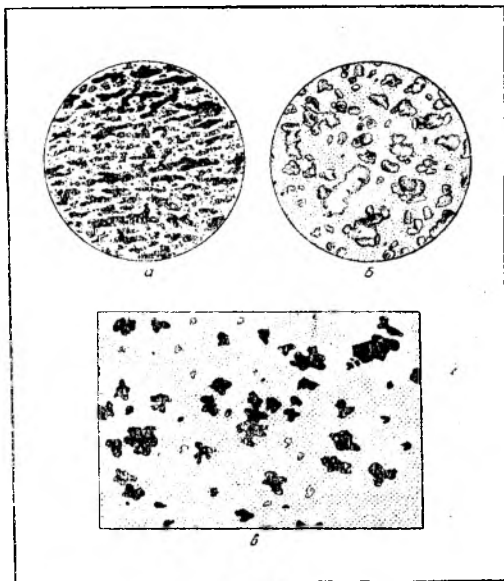


Рис. 1.

*a* — микрофотография активного угля по Энгельгарду<sup>29</sup> ( $\times 280$ ); *б* — микрофотография порошка окиси цинка по Ивингу ( $\times 1285$ ); *в* — порошок двуокиси титана с поверхностью в  $8,7 \text{ м}^2/\text{г}$  по Гаркину и Юра ( $\times 14600$ , электронный микроскоп)

зволяет обнаружить все более и более тонкие поры, размеры которых становятся все меньше, так что подсчет внутренней их поверхности не представляется возможным (рис. 1, *a*). Для таких адсорбентов, а к ним принадлежит огромное большинство практически важных поглотителей (угли, силикагели, алюмогели, алюмосиликатные и многие металлические катализаторы и т. д.), величина внутренней поверхности пор

намного превышает величину внешней поверхности зерен. Микроскопические исследования срезов таких адсорбентов много помогают при выяснении характера их пористости, но не могут дать правильных представлений о величине поверхности пор, на которой происходит адсорбция.

Измельчение зерен таких адсорбентов мало изменяет их адсорбционные свойства. Исследования Кржиля<sup>30</sup> и Ильина и Киселева<sup>31</sup> показали, что такое измельчение, резко сокращая кинетику адсорбции, незначительно влияет на равновесные величины. Измельчение березового активного угля<sup>31</sup> от фракции, остающейся на сите с 64 отверстиями на 1 см<sup>2</sup>, до фракции, проходящей через сито с 10 000 отверстий на 1 см<sup>2</sup>, увеличивает равновесные величины адсорбции и теплоты смачивания не больше чем на 10%. Автором было установлено, что измельчение силикагеля практически не изменяет его полной теплоты смачивания<sup>32</sup>.

Иная картина получается в случае тонких кристаллических «непористых» порошков. На рис. 1, б приведена микрофотография порошка окиси цинка, изученного Ивингом<sup>22</sup>. Здесь уже возможна оценка величины удельной поверхности по непосредственным определениям размеров отдельных крупинок.

Применяя специальные методы получения кристаллических высокодисперсных осадков, рекомендованные Веймарном<sup>33</sup>, удается получить порошки, весьма близкие к монодисперсным, как показало исследование кривых распределения по размерам частиц порошков сернокислого бария, полученных этим методом Ильиным, Леонтьевой и Брагиним<sup>21</sup>. Измерения теплот смачивания таких порошков дали прямую пропорциональность теплот смачивания величинам удельной поверхности, оцененной по микроскопическим их исследованиям, что указывало на отсутствие значительной пористости, так как в случае пористых адсорбентов, как мы видели, уменьшение размеров зерен лишь в очень слабой степени сказывается на адсорбционных свойствах.

Микроскопическое исследование размеров кристалликов возогнанной поваренной соли позволило Липсету, Джонстону и Маас<sup>34</sup> оценить величину ее полной поверхностной энергии.

Были применены и другие способы оценки размеров кристалликов таких непористых порошков. Фрике и Мейер<sup>35</sup> оценили размеры крупинок тонкого порошка золота из его рентгенограммы. Однако эти авторы не получили прямой пропорциональности между теплотой смачивания и величиной оцененной таким образом поверхности, но получили лишь линейную зависимость между ними.

Наиболее подробному и всестороннему исследованию был подвергнут непористый порошок анатаза — кристаллической двуокиси титана, примененной в многочисленных работах Гаркинса и его сотрудников<sup>9-20</sup>, о которых мы будем говорить дальше подробнее. Отсутствие значительных пор в этом порошке было доказано определением его поверхности различными методами. Однако непосредственная оценка удельной поверхности из микроскопических измерений не может даже в этом случае дать вполне надежных результатов в связи с тем, что порошок не является достаточно монодисперсным и его отдельные крупинки образуют агрегаты неправильной формы, что было показано исследованием этого порошка при помощи электронного микроскопа (рис. 1, в).

Гаркинс отмечает, что «измеренная поверхность может зависеть от рода примененного инструмента. Если цель, для которой определяется площадь поверхности твердого тела, связана с действием молекул на его поверхность, то, повидимому, именно молекулы должны быть инструментами, наилучшим образом приспособленными для измерения этой площади»<sup>20</sup>. Поэтому микроскопическое исследование порошка всегда приводило к несколько преуменьшенным значениям удельной поверхности, а следовательно, к преувеличенным величинам адсорбции и теплот адсорбции на единицу поверхности (Паркс<sup>36</sup>). Все же в ряде случаев были найдены близкие величины для поверхности, оцененной из микроскопических и адсорбционных измерений (Гаркинс и Ганс<sup>10</sup>, Ивинг<sup>23</sup>, Серпинский).

### III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ АДсорбЕНТОВ ПО ИССЛЕДОВАНИЯМ АДсорбЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ

Уже давно было установлено образование правильно ориентированных мономолекулярных слоев на границе раздела жидкость — газ, жидкость — жидкость. Имеются основания считать, что и при адсорбции из растворов на твердых непористых адсорбентах имеет место то же явление.

Действительно, Гаркинс и Ганс<sup>10</sup>, исследуя адсорбцию олеиновой кислоты из растворов в бензоле на порошке  $\text{TiO}_2$ , нашли, что поверхность, вычисленная из предположения о правильно ориентированном мономолекулярном слое, близка к поверхности, оцененной из микроскопических исследований. Ивинг<sup>22, 23</sup> исследовал адсорбцию из растворов в бензоле порошками окиси цинка веществ, отличающихся по размерам поперечного сечения молекул, но обладающих одинаковой их длиной: метилстеарата, глицердинпальмитата, глицеринтристеарата и октодеценового спирта. Адсорбция первых двух веществ быстро достигала предела, и у глицердинпальмитата оказалась вдвое меньше, чем у метилстеарата. Поверхность, оцененная из поперечных сечений этих молекул при допущении образования мономолекулярных адсорбционных слоев, была найдена близкой к поверхности, оцененной из микроскопических исследований, и для разных сортов порошка находилась в том же отношении, что и последняя.

Наконец, Ильин, Серпинский и Леонтьева сравнили микроскопические исследования с измерениями теплот смачивания и адсорбцией из растворов в бензоле пропионовой и стеариновой кислот. При этом оказалось, что найденные Серпинским непосредственно величины предельной адсорбции пропионовой кислоты (с короткой молекулой) и стеариновой кислоты (с длинной молекулой) практически совпадают. Вычисленная отсюда поверхность получилась близкой к оцененной из микроскопических измерений, что указывает на образование правильных мономолекулярных слоев как при адсорбции низкомолекулярной пропионовой, так и при адсорбции высокомолекулярной стеариновой кислот.

Теплоты смачивания непористого порошка сернокислого бария, поверхность которого была определена по предельной адсорбции масляной кислоты из растворов в четыреххлористом углероде (А. В. Киселев и Т. С. Киселева), вычисленные в эргах на  $1 \text{ см}^2$ , близко совпали с соответствующими величинами, полученными Гаркинсом и Бойдом<sup>11</sup>, определявшими поверхность другими методами (350 и 490 при смачивании водой, 330 и 360 при смачивании бутиловым спиртом и 200 и 220 при смачивании четыреххлористым углеродом).

Идея об образовании правильных мономолекулярных слоев при адсорбции из растворов получила весьма широкое распространение. Панет и его сотрудники<sup>22</sup> определили удельную поверхность осадка сернокислого свинца методом радиоактивных индикаторов (измеряя адсорбцию радиоактивного изотопа и допуская, что доля заполнения им поверхности соответствует отношению его концентрации к концентрации иона свинца в растворе). Далее на этом осадке они измерили адсорбцию метиленовой сини из водного раствора и нашли, что  $1 \text{ мг}$  этой краски покрывает поверхность в  $1 \text{ м}^2$ .

Эти представления об адсорбции правильными мономолекулярными слоями были перенесены без какой-либо критики и на пористые адсорбенты. Считалось, что и на пористых адсорбентах имеет место то же явление, подтверждение чего видели в «прямом ряде Траубе» последовательности величины адсорбции гомологического ряда жирных кислот и спиртов из водных растворов низких концентраций активными углями. На этом основании, находя не непосредственно, но путем экстраполяции предельные величины адсорбции этих веществ, определяли удельную поверхность активированных углей<sup>38</sup>. Получил широкое распространение метод определения удельной поверхности пористых тел по адсорбции метиленовой сини, основанный на том же предположении.

Однако проделанные в нашей лаборатории непосредственные измерения предельно адсорбируемых количеств молекул жирных кислот и спиртов из водных растворов углем и из непористых растворителей силикагелем и алюмосиликатными катализаторами (Киселев<sup>9, 40</sup>, Щербак<sup>40</sup> и Комкова) показали, что в гомологических рядах эти предельные количества молекул непостоянны, как должно бы быть при правильной однослойной адсорбции, но резко уменьшаются с увеличением длины молекулы. При этом было найдено, что предельно адсорбируемые объемы этих веществ практически не



зависят от длины их молекул (табл. 1). Сделанные нами подсчеты показали, что этому же правилу следуют и другие опубликованные данные по экспериментальному определению предельной адсорбции спиртов из растворов в бензоле силикагелем (Бартелл, Шеффлер и Слоон<sup>41</sup>).

ТАБЛИЦА 1

*Предельные количества (мм/г и см<sup>3</sup>/г) жирных кислот и спиртов, адсорбируемые обеззоленным углем из водных растворов и алюмосиликатным катализатором из растворов в четыреххлористом углеводе, по данным Киселева, Щербаковой и Комковой*

Адсорбируемое вещество	А д с о р б е н т			
	активированный уголь		алюмосиликатный катализатор	
К и с л о т ы	мм/г	см <sup>3</sup> /г	мм/г	см <sup>3</sup> /г
Уксусная . . . . .	>3,8	>0,22	1,5	0,085
Масляная . . . . .	3,2	0,29	0,9	0,081
Валерьяновая . . . . .	2,44	0,27	—	—
Капроновая . . . . .	2,22	0,28	0,66	0,082
Гептиловая . . . . .	2,02	0,29	—	—
Каприловая . . . . .	—	—	0,51	0,080
Лауриновая . . . . .	—	—	0,36	0,083
Миристиновая . . . . .	—	—	0,33	0,086
Олеиновая* . . . . .	0,83	0,25	0,26	0,082
Эруковая* . . . . .	0,63	0,25	0,21	0,082
Спирты:				
Бутиловый . . . . .	2,96	0,27	—	—
Амилловый . . . . .	2,54	0,28	—	—
Гексиловый . . . . .	2,23	0,28	—	—
Гептиловый . . . . .	1,92	0,27	—	—

\* Уголь адсорбировал эти кислоты из водных растворов их солей.

Таким образом, предельная адсорбция из растворов в случае пористых адсорбентов не следует представлению о мономолекулярном слое ориентированных молекул и не может быть поэтому использована для точного определения величины удельной поверхности тонкопористых тел.

#### IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ИЗ ТЕПЛОТ СМАЧИВАНИЯ

Многие авторы для определения удельной поверхности адсорбентов использовали теплоты смачивания. Пэтрик и Грим<sup>42</sup> сделали попытку определения удельной поверхности силикагеля, допустив, что его поверхность покрыта пленкой конституционной воды, имеющей нормальное значение полной поверхностной энергии обычной воды, т. е. 118,5 эрг/см<sup>2</sup>. Разделив теплоту смачивания водой сухого силикагеля на эту величину, Пэтрик и Гримм получили удельную поверхность. Очевидно, что сделанное допущение является весьма грубым приближением, пригодным лишь для оценки порядка величины удельной поверхности. Бартелл и Фу<sup>43</sup> пытались учесть влияние природы поверхности твердого тела, введя величины так называемых адгезионных констант. Методы их определения и вычисления по ним удельных поверхностей из теплот смачивания были подробно рассмотрены нами ранее на страницах этого журнала в статье о работе и теплоте адсорбции жидкостей<sup>44</sup>. Поэтому здесь мы ограничимся изложением только новых работ в этом направлении.

Гаркинс и Юра<sup>45, 46</sup> на основе измерений теплот смачивания непористых порошков разработали «абсолютный», как они его называют, метод определения удельных поверхностей. Порошок непористого адсорбента помещался в ампулах в атмосферу насыщенного водяного пара, выдерживался до равновесия, после чего ампулы оттаивались и помещались в чувствительный электрический калориметр, в котором определялась теплота смачивания водой.

При насыщении паром на поверхности адсорбента образуется адсорбционная пленка, наружная поверхность которой, достаточно удаленная от поверхности твердого тела, обладает свойствами поверхности нормальной жидкости, т. е. соответствующими величинами поверхностного натяжения  $\sigma$  и полной поверхностной энергии  $\bar{\epsilon} = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT}$ ; последняя в случае воды равна 118,5 эрг/см<sup>2</sup>. При погружении в жидкость эта наружная поверхность двухсторонней пленки исчезает, что приводит к выделению теплоты смачивания (в эргах на 1 г)

$$q = 4,18 \cdot 10^7 \cdot 118,5 \cdot s, \quad (1)$$

где  $s$  — удельная поверхность (в см<sup>2</sup> на 1 г).

Поверхность насыщенной пленки благодаря ее толщине несколько больше поверхности сухого твердого адсорбента, однако это увеличение можно легко учесть из адсорбционных измерений; оно, вообще, очень невелико. Для порошка TiO<sub>2</sub> таким путем была найдена поверхность в 13,8 м<sup>2</sup>/г.

Этот метод, не связанный ни с какими допущениями о площади, занимаемой молекулами в поверхностной пленке вблизи твердого тела, пригоден, однако, только для непористых адсорбентов, так как при насыщении порами пористых адсорбентов внутренняя их поверхность резко сокращается благодаря смыканию адсорбционных слоев в тонких порах и явлению капиллярной конденсации.

Образование таких пленок при адсорбции паров было изучено Гаркинсом и Юра весьма подробно. Эти авторы провели измерение теплот смачивания порций порошка TiO<sub>2</sub>, выдержанных до равновесия при разных значениях упругостей паров, параллельно определению изотерм адсорбции, что позволило им определить толщины адсорбционных пленок и полную энергию адсорбционной связи последователь-

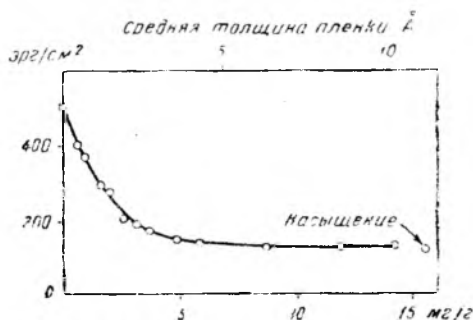


Рис. 2. Зависимость теплоты смачивания непористого порошка двуокиси титана от предварительно адсорбированного количества воды и толщины пленки по Гаркинсу и Юра

ТАБЛИЦА 2

Теплота адсорбции слоев воды в кал/моль для случая анатаз (TiO<sub>2</sub>) — вода по Гаркинсу и Юра (за вычетом теплоты конденсации)

С л о и	кал/моль
1	6550
2	1380
3	450
4	80
5	40 (?)
Все слои сверх 5 . . .	30 (?)

ных слоев. Как видно из приведенных этими авторами данных (рис. 2, табл. 2), энергия связи быстро падает, следуя приблизительно степенному закону, и становится практически равной нулю при толщине пленки около 5 слоев (15 Å), что соответствует и непосредственному измерению адсорбции из почти насыщенного пара. В случае паров азота при —195,6° пленка достигает толщины 10 слоев (36 Å), а в случае паров *n*-бутана при 0° толщина пленки простирается до 64 Å.

#### V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ИЗ ИЗОТЕРМ АДсорбЦИИ ПАРОВ (БЕЗ КАПИЛЛЯРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ)

В последнее время с целью определения удельной поверхности было разработано несколько методов, основанных на изучении изотерм

адсорбции паров. Сюда относится метод Брунауэра, Эмметта и Теллера, основанный на теории многослойной адсорбции, развитой этими авторами<sup>45</sup>, и метод Юра и Гаркинса<sup>15, 20</sup>, основанный на допущении линейной зависимости поверхностного давления конденсированной пленки от величины молярной площади, занимаемой адсорбируемым веществом в этой пленке.

# 1. Метод Брунауэра, Эмметта и Теллера

Первоначально предложенный Брунауэром и Эмметтом<sup>46</sup> метод был основан на выделении точки на S-образной изотерме, соответствующей плотному мономолекулярному покрытию всей поверхности адсорбента\*. Эта точка приблизительно соответствует переходу S-образной изотермы сорбции паров от крутого первоначального подъема к средней, приблизительно линейной части (точка В) перед дальнейшим новым подъемом в области больших относительных упругостей паров (рис. 3). В дальнейшем эти авторы совместно с Теллером<sup>45</sup> развили теорию многослойной адсорбции, которая позволила определять поверхность большого количества адсорбентов по уравнению изотермы адсорбции паров.

Эти авторы обобщили теорию Лангмюра на многослойную адсорбцию. При адсорбции молекулы могут задержаться у адсорбента не только в том случае, когда они попадают на еще не занятую поверхность самого адсорбента  $s_0$ , но и тогда, когда они попадают на поверхность, занятую первым слоем  $s_1$ , вторым слоем  $s_2$ ,  $i$ -тым слоем  $s_i$  и т. д., вплоть до  $i = \infty$ , что соответствует обычной конденсации при упругости пара  $p$ , равной упругости насыщенного пара  $p_s$ . Авторы предполагают далее, что при данном давлении паров в состоянии равновесия в среднем все эти поверхности должны сохранять свою величину, т. е. скорости их возникновения и исчезновения должны быть одинаковы.

Открытая поверхность  $s_0$  может возникнуть при испарении молекул с поверхности, занятой первым слоем  $s_1$ , а исчезнуть при конденсации на  $s_0$ , следовательно, при равновесии скорость конденсации на  $s_0$ , пропорциональная  $p$  и величине  $s_0$ , должна равняться скорости испарения с  $s_1$ , пропорциональной величине  $s_1$  и  $e^{-\frac{E_1}{RT}}$ , где  $E_1$  — теплота адсорбции в первом слое

$$a_1 p s_0 = b_1 s_1 e^{-\frac{E_1}{RT}}, \quad (2)$$

где  $a_1$  и  $b_1$  — константы. При этом делается важное первое допущение о том, что  $a_1$ ,  $b_1$  и  $E_1$  не зависят от числа молекул, уже адсорбированных в первом слое.

Поверхность, покрытая первым слоем  $s_1$ , возникает благодаря конденсации на  $s_0$  и испарению с  $s_2$ , а нарушается благодаря испарению с  $s_1$  и конденсации на  $s_1$  поэтому

$$a_1 p s_0 + b_2 s_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} = b_1 s_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} + a_2 p s_1. \quad (3)$$

Уравнения (2) и (3) дают

$$a_2 p s_1 = b_2 s_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} \quad (4)$$

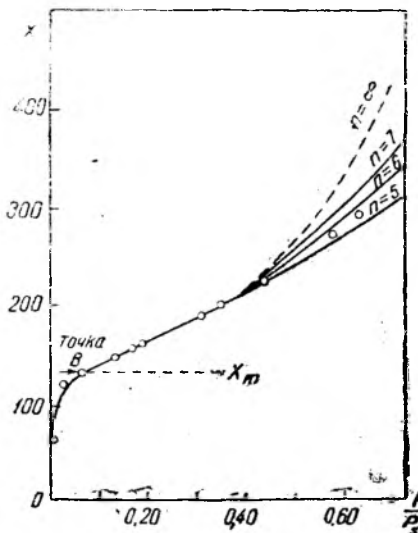


Рис. 3. S-образная изотерма адсорбции паров азота на Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторе по Брунауэру, Эмметту и Теллеру. Кривые соответствуют теоретическим уравнениям;  $n$  — число слоев

\* См. также работу Аски и Фичем.<sup>83</sup>

и вообще

$$a_i p s_{i-1} = b_i s_i e^{-\frac{E_i}{RT}}. \quad (5)$$

Общая поверхность адсорбента  $s$ , частично открытая,  $s_0$ , частично покрытая одним слоем,  $s_1$  двумя слоями,  $s_2$  и т. д., равна, очевидно,  $\sum_{i=0}^{\infty} s_i$ , а общее ко-

личество адсорбированного вещества  $x = x_0 \sum_{i=0}^{\infty} i s_i$ , где  $x_0$  — количество адсорбируемого вещества, нужное для покрытия плотным мономолекулярным слоем единицы поверхности ( $x_i = x_0 i s_i$ ). Отсюда  $x_0 s = x_m$ , количеству вещества, необходимому для покрытия всей поверхности плотным мономолекулярным слоем, и

$$x = x_m \cdot \frac{\sum i s_i}{\sum s_i}. \quad (6)$$

Это уравнение и представляет уравнение изотермы адсорбции, так как  $s_i$  зависит от  $p$ . Для того чтобы получить его в более удобной форме, авторы делают второе допущение о том, что условия испарения и конденсации во втором и высших слоях те же, что и в нормальной жидкости т. е. при  $i > 1$ .

$$E_2 = E_3 = \dots = E_i = E_0, \quad (7)$$

и

$$\frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \dots = \frac{b_i}{a_i} = \frac{b_0}{a_0}, \quad (8)$$

где  $E_0$  — теплота конденсации нормальной жидкости, а  $\frac{b_0}{a_0}$  — константа.

Путем чисто математических операций без дальнейших новых допущений уравнение (6) преобразуется в уравнение изотермы адсорбции\*:

\* Из уравнения (2) следует, что

$$s_1 = s_0 \beta = s_0 \beta' p, \quad (1')$$

где  $\beta = \frac{a_1 p}{b_1} e^{E_1/RT}$ , а из (5) следует, что

$$s_i = \alpha^{i-1} \cdot s_1, \quad (5')$$

где  $\alpha = \alpha' p = \frac{a_0 p}{b_0} e^{E_0/RT}$ . Подставляя в уравнение (6), получаем

$$\frac{x}{x_m} = \frac{\beta(1 + 2\alpha + 3\alpha^2 + \dots)}{1 + \beta(1 + \alpha + \alpha^2 + \dots)}.$$

Так как

$$\alpha + \alpha^2 + \dots = \frac{\alpha}{1-\alpha},$$

а

$$1 + 2\alpha + 3\alpha^2 + \dots = \frac{d}{d\alpha} (\alpha + \alpha^2 + \alpha^3 + \dots) = \frac{1}{(1-\alpha)^2},$$

то

$$\frac{x}{x_m} = \frac{\beta}{(1-\alpha+\beta)(1-\alpha)} = \frac{\beta' p}{[1+p(\beta'-\alpha')](1-\alpha'p)}.$$

Поскольку при  $p = p_s x$  обращается в бесконечность, то  $\alpha' = \frac{1}{p_s}$ , поэтому, обозначая

$$\frac{\beta'}{\alpha'} = \frac{a_1 b_0}{b_1 a_0} e^{\frac{E_1 - E_0}{RT}} = c,$$

получаем

$$\frac{x}{x_m} = \frac{c \frac{p}{p_s}}{\left[1 + \frac{p}{p_s}(c-1)\right] \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)},$$

откуда и получается (9).

Уравнение Брунауэра, Эмметта и Теллера для изотермы адсорбции имеет следующий вид:

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{x \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1}{cx_m} + \frac{c-1}{cx_m} \cdot \frac{p}{p_s}, \quad (9)$$

где

$$c = \frac{a_1 b_0}{b_1 a_0} \cdot e^{\frac{E_1 - E_0}{RT}} \approx e^{\frac{E_1 - E_0}{RT}} \quad (10)$$

В области достаточно малых давлений можно пренебречь величиной  $p/p_s$  по сравнению с единицей, и уравнение (9) получает вид

$$x = x_m \frac{c \cdot \frac{p}{p_s}}{1 + c \frac{p}{p_s}}, \quad (11)$$

т. е. переходит в уравнение Лэнгмюра для мономолекулярной адсорбции, которое таким образом является частным случаем уравнения Брунауэра, Эмметта и Теллера.

Эти авторы получили также уравнение для случая ограниченного числа слоев  $i = n$  (рис. 3). Частным его случаем при  $i = 1$  является уравнение типа (11).

Константы уравнения (9)  $x_m$  и  $c$  находятся графически нанесением на оси ординат величины  $\frac{p/p_s}{x(1-p/p_s)}$ , а на оси абсцисс относительного давления пара  $p/p_s$  (рис. 4). Выражая  $x_m$  в числе молекул и умножая на площадку, занимаемую каждой молекулой (в твердом или жидком состоянии), получают удельную поверхность  $s$ .

Вычисление по этому методу величины  $s$  из изотерм адсорбции при низких температурах различных паров, молекулы которых сходны по свойствам и размерам ( $N_2$ , А,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ), дало весьма близкие значения; несколько меньшие величины получились из изотерм бутана.

Уравнение (9) хорошо описывает только среднюю часть изотермы, приблизительно в интервале значений от 0,05—0,1 до 0,3—0,5.

Резкие отклонения в области больших давлений на пористых адсорбентах связаны с наступающей капиллярной конденсацией, которую авторы первоначально игнорировали<sup>47</sup>; позже Эмметт и Де-Витт<sup>8</sup> нашли ее экспериментально. Отклонения в области малых давлений связаны, по мнению автора, с тем.

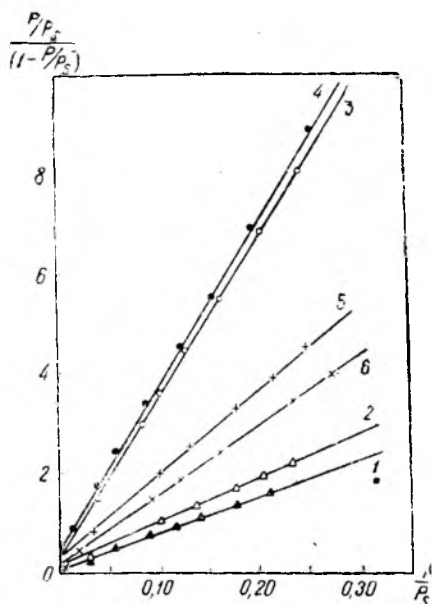


Рис. 4. Построение изотерм адсорбции паров водорода на различных катализаторах в диаграмме  $\frac{p/p_s}{x(1-p/p_s)}$ ,  $p/p_s$ . Линейная их часть соответствует области выполнения уравнения Брунауэра, Эмметта и Теллера (9)

что первое допущение не оправдывается в области заполнения особо активных мест поверхности.

Вычисленные авторами по константе  $s$  величины  $E_1 - E_0$  оказались для одного и того же адсорбируемого пара весьма близкими для самых различных адсорбентов (например,  $840 \pm 76$  калорий на моль для адсорбции азота на двенадцати разных адсорбентах), что свидетельствует об энергетически однородной поверхности  $s_0$ , входящей в уравнение. Этот результат находится в противоречии с имеющимися экспериментальными определениями зависимости теплоты адсорбции или смачивания от адсорбированного количества. Эти величины обычно падают уже в пределах образования первого слоя. Последнее хорошо видно из приведенного ранее рис. 2 величин послойных теплот смачивания, данного Гаркинсом и Юра<sup>17</sup>, где тепловой эффект быстро изменяется и внутри первого слоя. Из таблицы 2 явствует также, что и второе допущение теории Брунауэра, Эмметта и Теллера (7) и (8) является лишь первым приближением.

Эмметт и Де-Витт<sup>48</sup> нашли, что даже на кристаллических адсорбентах уравнение (9) хорошо оправдывается только в интервале относительных давлений, меньших чем 0,3—0,4. На этой границе адсорбированное количество обычно превышает  $x_m$  приблизительно только в два раза; при дальнейшем росте давления вычисленные значения адсорбции начинают превышать измеренные даже на непористых поверхностях<sup>14</sup>. Повидимому, это связано со вторым допущением теории, т. е. с пренебрежением медленным падением теплоты адсорбции при постепенном образовании второго, третьего и последующих слоев вплоть до  $p/p_s = 1$ .

В случае тонкопористых адсорбентов вычисление может привести к преуменьшенным значениям  $s$ , так как поверхность пленки, покрывающей особо активные места, для которой  $E \approx \text{const}$ , может оказаться меньше поверхности адсорбента благодаря частичному закрытию активных мест (например, узких трещин).

Брунауэр, Л. Деминг, В. Деминг и Теллер<sup>47</sup> сделали попытку описать при помощи этих представлений все типы встречающихся изотерм. При этом были получены весьма сложные, содержащие несколько констант уравнения. Отказ от капиллярной конденсации в области высоких упругостей паров привел авторов теории к допущению высоких «последних» теплот адсорбции, соответствующих смыканию адсорбционных слоев противоположных стенок пор, однако такие высокие теплоты адсорбции вблизи насыщения не были обнаружены экспериментально (Вильямс<sup>49</sup>, Киселев, Древинг и Рунов<sup>50</sup>).

Основное представление авторов об одновременной адсорбции в различных слоях, резко отличающихся по адсорбционному потенциалу, было подвергнуто критике со стороны Кистлера, Фишера и Фримена<sup>51</sup>, которые, однако, не учли кинетического характера вывода.

Сделанным в теории Брунауэра, Эмметта и Теллера допущениям, повидимому, близко соответствует изученная Ван-Иттербиком и Верейкеном<sup>52</sup> адсорбция различных паров ( $N_2$ , А, СО,  $CH_4$ ,  $H_2O$ ,  $D_2O$  и др.) на стеклянных пластинках с достаточно большой внешней поверхностью 1,21 м<sup>2</sup>. При высоких температурах, т. е. при  $p/p_s \ll 1$ , точки ложатся на кривые, соответствующие уравнению (11), однако  $x_m$  резко меняется с температурой; при низких температурах оправдывается уравнение (9).

Вычисленные по уравнению (9) величины  $x_m$  привели к близким значениям удельной поверхности, хорошо совпадающим с внешней поверхностью стеклянных пластинок, вычисленной из их числа и геометрических размеров, однако в расчете были использованы, повидимому, преуменьшенные величины для размеров молекул воды. Близкие результаты к теории многослойной адсорбции получаются при пересчете данных Пальмера и Клэрка<sup>53, 54</sup> по адсорбции паров на кварцевом стекле.

В случае кристаллических непористых и гидрофильных пористых тел метод Брунауэра, Эмметта и Теллера дает хорошие результаты. Как указывалось, эта теория охватывает, повидимому, достаточно удовлетворительно среднюю часть изотермы. В практическом отношении она важна для расчета удельной поверхности путем определения  $x_m$  по уравнению (9), или, что почти то же самое, по точке  $B$ , соответствующей завершению плотного мономолекулярного слоя (если константа  $s$  достаточно велика). Недостатком этого метода является изменение  $x_m$  с температурой. В настоящее время эта теория находит применение к самым различным адсорбентам<sup>55, 81-86</sup>. В случае набухающих пористых тел результаты резко зависят от природы пара (монтмориллонит<sup>56</sup>, целлюлоза<sup>57</sup>, кристаллический яичный альбумин<sup>58</sup>).

## 2. Метод Юра и Гаркинса

Юра и Гаркинс<sup>16, 20</sup> предложили уравнение изотермы сорбции паров, особенно хорошо согласующееся с экспериментальными данными также в области образования конденсированного слоя, т. е. за точкой  $B$ . Это уравнение

$$\log p = B - Ax^{-2}, \quad (12)$$

(где  $p$  и  $x$  имеют прежние значения, а  $B$  и  $A$  — константы) получается легко с помощью формулы Гиббса из экспериментально найденной на жидких поверхностях зависимости поверхностного давления  $\pi^*$  от величины молекулярной площади  $S$ , т. е. уравнения поверхностной сжимаемости в области конденсированной пленки мономолекулярного слоя:

$$\pi = b - aS, \quad (13)$$

где  $a$  и  $b$  — константы. Действительно, подставляя в уравнение

$$\text{Гиббса } \Gamma = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial \ln p} = \frac{1}{RT} \frac{\partial \pi}{\partial \ln p} \text{ вы-}$$

ражение для  $\Gamma = \frac{x}{s}$ , где  $s$  — удель-

ная поверхность, и из (13).  $d\pi = adS = -asd \frac{1}{x} = as \frac{dx}{x^2}$ , получаем  $\frac{x}{s} = \frac{as}{RT^2 x^2} \cdot \frac{\partial \pi}{\partial \ln p}$ , интегрирование которого приводит к уравнению изотермы Гаркинса и Юра (12); константа

$$A = \frac{a}{2 \cdot 2,301 RT} \cdot s^2, \text{ или } s = K \sqrt{A}. \quad (14)$$

Таким образом, величина  $A$ , находямая легко графически построением изотермы в диаграмме  $\log p, x^{-2}$  (рис. 5), оказывается пропорциональной квадрату удельной поверхности. Коэффициент пропорциональности  $K$  был найден авторами путем определения удельной поверхности непористого адсорбента независимым «абсолютным методом» по теплоте смачивания насыщенного парами адсорбента<sup>15, 19</sup>, который мы уже обсуждали ранее.

\* Поверхностное давление равно уменьшению поверхностного натяжения при наличии адсорбционного слоя по сравнению с чистым адсорбентом.

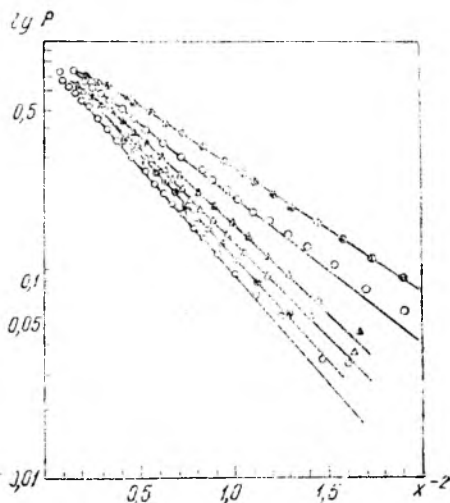


Рис. 5. Построение изотермы адсорбции паров азота на различных пористых адсорбентах в диаграмме  $\log p, x^{-2}$ . Линейная их часть соответствует области выполнения уравнения Гаркинса и Юра (12)

Если адсорбция выражена в  $\text{см}^3 \text{NPT}$  на г, то для паров азота при  $-195,8^\circ \text{K} = 4,06$ ; для воды при  $25^\circ \text{K} = 3,83$ ; для *n*-бутана при  $0^\circ \text{K} = 13,6$ ; для *n*-гептана при  $25^\circ \text{K} = 16,9$ .

Гаркинс и Юра нашли, что в случае адсорбции паров азота их уравнение лучше выражает экспериментальные изотермы, чем уравнение Брунауера, Эмметта и Теллера; для непористых кристаллических адсорбентов их метод дал хорошо согласующиеся величины удельной поверхности и, в общем, близкие к полученным по методу Брунауера, Эмметта и Теллера. Заметим, что оба эти метода основаны на представлении о конденсированном слое адсорбированного вещества, который образуется при довольно малых относительных упругостях паров, порядка 0,15–0,2. Теоретическое и экспериментальное исследование адсорбции паров аргона и кислорода на кристаллическом порошке щелочных галогенидов, выполненное Орром<sup>25</sup>, приводит к такому же представлению.

Адсорбция паров азота была изучена и на ряде пористых адсорбентов типа силико- и алюмогелей. При этом оказалось, что метод Гаркинса и Юра дал величины удельной поверхности, близкие к вычисленным по теории Брунауера, Эмметта и Теллера (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3.

*Поверхности твердых тел, определенных по методу Гаркинса и Юра и по методу Брунауера, Эмметта и Теллера ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) (данные Гаркинса и Юра)*  
А. Кристаллические твердые тела

Метод расчета	Абсолютный	Брунауера, Эмметта и Теллера				Юра и Гаркинса			
		$\text{N}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	бутан	гептан	$\text{N}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	<i>n</i> -бутан	<i>n</i> -гептан
Адсорбирующийся пар	—								
Принятое значение площади, занимаемой молекулой, $\text{\AA}^2$ . . . . .	—	16,1	14,8	56,6	6,4	—	—	—	—
$\text{TiO}_2$ I . . . . .	13,8	13,8*	13,8*	13,8*	13,8*	13,8*	13,8*	13,8*	13,8*
$\text{TiO}_2$ II . . . . .	—	8,6	11,7	—	8,7	8,7	8,4	—	8,7
$\text{ZrSO}_4$ . . . . .	—	2,8	3,5	—	—	2,9	2,7	—	—
$\text{BaSO}_4$ . . . . .	—	2,4	2,8	2,7	2,4	2,4	2,3	2,2	2,3
$\text{SiO}_2$ . . . . .	—	3,2	4,2	—	3,6	3,2	3,3	—	3,3

Б. Пористые тела по адсорбции азота  
(площадка для молекулы азота принята равной  $15,4 \text{ \AA}^2$ )

Адсорбенты типа $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$		Другие адсорбенты	
Брунауер, Эмметт и Теллер	Юра и Гаркинс	Брунауер, Эмметт и Теллер	Юра и Гаркинс
633	602	208	203
415	415	178	185
475	505	132	132
373	370	105	106
254	257	80	82
129	131	37	35

\* Величина  $13,8 \text{ м}^2/\text{г}$  получена абсолютным методом (по теплотам смачивания, см. гл. IV) и по ней вычислены коэффициенты пропорциональности  $K$  уравнения (14). Размеры площади, занимаемой молекулами азота, воды, *n*-бутана и *n*-гептана, даны Гаркинсом и Юра, исходя из абсолютного значения величины  $13,8 \text{ м}^2/\text{г}$  для образца  $\text{TiO}_2$ —I.



# VI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ИЗ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О КАПИЛЛЯРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ ПРИ СОРБЦИИ ПАРОВ

Благодаря понижению упругости пара над вогнутыми поверхностями в тонких порах адсорбента происходит конденсация жидкости при упругостях паров, меньших обычной упругости пара над плоской поверхностью. Это приводит к значительному росту сорбции пористыми адсорбентами при относительных давлениях, больших чем 0,4—0,5, в результате процесса так называемой «капиллярной конденсации». Этому процессу предшествует процесс адсорбции, который в большинстве случаев уже приводит к образованию плотной адсорбционной пленки на стенках пор перед началом капиллярной конденсации. Эта пленка в ряде случаев может обладать поверхностью, близкой к поверхности сухого адсорбента, так что ее определение может послужить для оценки величины последней. На этом и основаны методы определения удельной поверхности при помощи представлений о капиллярной конденсации.

## 1. Метод Дубинина

Уравнение Томсона-Кельвина

$$kT \ln \frac{p_s}{p} = \frac{2\sigma V_m}{r} \quad (15)$$

позволяет вычислить радиус шарообразного мениска  $r$ , над поверхностью которого насыщенный пар имеет давление  $p$  ( $\sigma$  — поверхностное натяжение,  $V_m$  — молярный объем жидкости). Из изотермы сорбции по величине  $p$  можно вычислить  $r$ , а по величине сорбции  $x$  — объем жидкости, сконденсированной в порах:  $W = x V_m$ . Зависимость  $W$  от  $r$  вы-

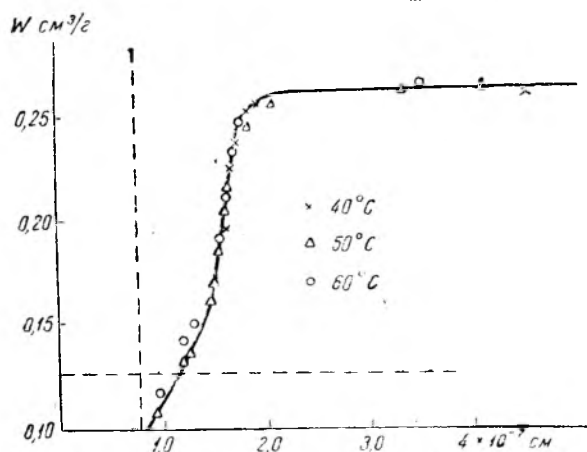


Рис. 6. Структурная кривая феррогеля, вычисленная Дубининым из изотермы десорбции паров бензола по данным Фостера при трех температурах.

ражается так называемой структурной кривой. На рис. 6 приведена типичная структурная кривая феррогеля, рассчитанная по изотермам сорбции и десорбции паров бензола для различных температур (опыты Фостера<sup>17</sup>). Метод Дубинина<sup>26</sup> основан на допущении, что к началу капиллярной конденсации ( $p/p_s$  0,35—0,5) завершается образование адсорбированных пленок. В области капиллярной конденсации.

$$W = W_a + W_k, \quad (16)$$

где  $W_a$  — объем адсорбированной жидкой пленки и  $W_k$  — объем жидкости, заполнившей поры в результате капиллярной конденсации, поэтому

объемы  $W$ , откладываемые на оси ординат графика структурной кривой, будут преувеличены на объем адсорбированного слоя. С другой стороны, по уравнению Томсона вычисляют не радиусы пор, а их величины, уменьшенные на толщину адсорбированного слоя  $nd$ , т. е.  $r - nd$ , где  $d$  — толщина мономолекулярного слоя и  $n$  — число адсорбированных слоев.

По этим причинам структурные кривые сорбента, соответствующие изотермам сорбции различных паров, не должны совпадать. Так, структурная кривая феррогеля по опытам сорбции этилового спирта может быть совмещена с найденной из опытов с бензолом при расположении осей, указанном на рис. 6. Очевидно, что смещение структурных кривых по оси  $W$  равно разности объемов адсорбированных слоев

$$\Delta W = W_{a''} - W_{a'} = s(n_2 d_2 - n_1 d_1), \quad (16')$$

где  $s$  — удельная поверхность сорбента. Смещение по оси  $r$  отвечает разности средних толщин адсорбированных слоев

$$\Delta r = n_2 d_2 - n_1 d_1. \quad (17)$$

Из этих двух выражений непосредственно получается

$$s = \frac{\Delta W}{\Delta r}. \quad (18)$$

Для рассматриваемого феррогеля по опытам сорбции паров бензола и этилового спирта имеем  $\Delta W = 0,022 \text{ см}^3/\text{г}$  и  $\Delta r = 2,13 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ , откуда  $s = 9,35 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{г} \approx 100 \text{ м}^2/\text{г}$ . Для определения удельных поверхностей этим методом сорбционные ветви изотерм могут и не измеряться.

Объемы адсорбированных слоев могут быть оценены по точке начала области гистерезиса при допущении, что поверхность пленки не уменьшается при адсорбции и их отношение выражается так:

$$\frac{W_{a''}}{W_{a'}} = \frac{n_2 d_2}{n_1 d_1}. \quad (19)$$

Уравнения (17) и (19) позволяют вычислить число адсорбированных слоев  $n_1$  и  $n_2$  для рассматриваемых парообразных веществ. Решая эти уравнения, получаем в приведенном примере для этилового спирта  $n_2 = 3,72 \sim 4$  и для бензола  $n_1 = 2,84 \sim 3$  молекулярных слоя. К преимуществам метода относятся: 1) отсутствие необходимости для оценки поверхности в допущениях о числе адсорбированных слоев молекул и 2) возможность оценки не только удельной поверхности пористого адсорбента, но и числа адсорбированных слоев. Однако в общем случае для всех расчетов необходимы изотермы сорбции и десорбции для двух парообразных веществ. Метод не обладает большой точностью и применим лишь для приближенной оценки удельной поверхности адсорбента.

## 2. Метод Кистлера, Фишера и Фримена. Метод Гарвея

Недавно были предложены новые более точные методы определения удельной поверхности пористых адсорбентов, основанные на представлениях теории капиллярной конденсации. Кистлер, Фишер и Фримен<sup>51</sup> применили для этого случая уравнение Больцмана, причем они приняли, что «конденсация будет происходить при данном относительном давлении тогда, когда поверхность в элементе объема будет столь велика, что

$$\frac{p}{p_s} = e^{-\frac{ME}{RT}}, \quad (20)$$

где  $M$  — молекулярный вес, а  $E$  — работа, которую необходимо затратить для того, чтобы удалить 1 г жидкости из этого элемента

объема против сил поверхностного натяжения. Если  $v$  — общий объем 1 г геля,  $s$  — его поверхность и  $b$  — объем его твердого скелета, то объем жидкости, которая может войти в 1 г геля, будет равен  $v-b$ , ее вес  $(v-b) \cdot d$ , где  $d$  — ее плотность. Поверхность, рассчитанная на 1 г жидкости, будет равна  $\frac{s}{(v-b)d}$ ; следовательно,  $E = \frac{\sigma s}{(v-b)d}$ , где  $\sigma$  — поверхностное натяжение, и

$$\frac{p}{p_s} = e^{-\frac{M\sigma s}{(v-b)dRT}}. \quad (21)$$

«...Если структура твердого пористого вещества неоднородна, то последовательно конденсирующиеся количества жидкости будут смачивать разные поверхности и уравнение (21) можно изобразить в форме

$$\frac{p}{p_s} = e^{-\frac{M\sigma}{RT} \frac{ds}{d\omega}}, \quad (22)$$

где  $\omega$  — вес сконденсированной жидкости, а  $s$  — смоченная ею поверхность. Уравнение (22) можно представить в более удобной форме

$$\frac{ds}{d\omega} = \frac{1}{M\sigma} \cdot RT \ln \frac{p_s}{p}. \quad (23)$$

«...Уравнение (22) становится идентичным с уравнением Томсона — Кельвина (15), если предположить, что структура геля состоит из трубок с одинаковым радиусом  $r$ ». При этом авторы подчеркивают, что реальная структура многих пористых веществ даже отдаленно не соответствует этому, но «скорее напоминает войлок, чем трубки, так что мысль о цилиндрических трубках становится особенно искусственной». Поэтому уравнение (23), не связанное с конкретным представлением о структуре сорбента, является более общим для капиллярной конденсации, чем уравнение Томсона-Кельвина.

Для определения поверхности, на которой происходит капиллярная конденсация, авторы интегрировали уравнение (23).

$$s = \frac{RT}{M\sigma} \cdot \int_p^{p_s} \ln \frac{p_s}{p} \cdot d\omega. \quad (24)$$

Интеграл вычислялся графически. Основная трудность заключалась при этом в оценке начала капиллярной конденсации, т. е. нижнего предела интегрирования. Авторы предположили, что до начала капиллярной конденсации происходит образование мономолекулярного слоя, на поверхности которого при дальнейшем росте  $p/p_s$  начинается капиллярная конденсация. Считая, что первый процесс — адсорбция мономолекулярным слоем — подчиняется уравнению Лэнгмюра, авторы определяли его константы и таким образом оценивали нижний предел интегрирования.

В этом заключается известный недостаток этой теории, так как многослойная адсорбция паров по Брунауэру, Эмметту и Теллеру и капиллярная конденсация могут накладываться друг на друга<sup>81</sup>.

Полученные этим методом величины удельной поверхности (порядка нескольких сотен м<sup>2</sup> на 1 г для силикагелей) оказались в хорошем согласии с определенными по методу теплопроводности<sup>59</sup>.

Почти одновременно появилась работа Гарвея<sup>60</sup>, посвященная расчету удельной поверхности пористых тел с точки зрения теории капиллярной конденсации паров. Гарвей положил в основу расчета структурную кривую, т. е. кривую зависимости сорбированного объема жид-

кости от эффективного радиуса поры, вычисляемого по уравнению Томсона-Кельвина.

Элемент объема такой расширяющейся по мере роста радиуса  $r$  поры длиной  $l$

$$dv = \pi r^2 dl, \quad (25)$$

а ее поверхность

$$s = 2\pi \int_{l_1}^{l_2} r \sqrt{1 + \left(\frac{dr}{dl}\right)^2} \cdot dl. \quad (26)$$

Предполагая линейную зависимость между  $v$  и  $r$  на отдельных участках структурной кривой, Гарвей получает  $dv = kdr$ , что позволяет при помощи формулы (25) исключить  $dl$  из формулы (26):

$$s = 2k \cdot \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{1 + \left(\frac{\pi r^2}{k}\right)^2} \cdot \frac{dr}{r}. \quad (27)$$

Интегрирование, при учете того, что  $k$  очень велико, приводит к выражению

$$\Delta s = K \left[ 1 - \ln \frac{2k}{\pi r^2} \right]_{r_1}^{r_2}, \quad (28)$$

и в интервале, в котором справедлива допущенная линейная зависимость  $v$  от  $r$ , т. е. где  $k$  не зависит от  $r$ , получается

$$\Delta s = 4,607 \left( \frac{v_2 - v_1}{r_2 - r_1} \right) \log \frac{r_2}{r_1}, \quad (29)$$

где  $\Delta s$  — поверхность всех капилляров с радиусами между  $r_1$  и  $r_2$ . Далее вводится поправка на толщину адсорбированной пленки, вычисляются  $\Delta s$  для всех линейных участков структурной кривой (обычно она разбивается на три таких участка) и складываются. Автор показал, что во многих случаях его способ расчета дает величины для  $s$ , близкие к определенным по методу Брунауэра, Эмметта и Теллера.

Развитый Гарвеем метод по существу эквивалентен методу Кистлера, Фишера и Фримена. Действительно, подставляя из уравнения Том-

сона - Кельвина (15) величину  $\frac{RT \log \frac{p_s}{p}}{z} = \frac{2V_m}{r}$  в уравнение (24) этих

авторов, получаем:

$$\Delta s = \frac{2V_m}{M} \int_{r_1}^{r_2} \frac{dw}{r} = 2 \int_{r_1}^{r_2} \frac{dv}{r}. \quad (30)$$

Так как по Гарвею в интервале  $r_1, r_2$  имеет место линейная зависимость  $v$  от  $r$ , так что  $dv = kdr$ , то

$$\Delta s = 2k \int_{r_1}^{r_2} \frac{2dr}{r} = 4,607 k \log \frac{r_2}{r_1} = 4,607 \frac{v_2 - v_1}{r_2 - r_1} \cdot \log \frac{r_2}{r_1}.$$

т. е. мы получаем уравнение Гарвея (29).

Это показывает, что уравнение (24) Кистлера, Фишера и Фримена следует предпочесть, так как для расчета по нему требуется знать лишь опытную изотерму сорбции, не вычисляя радиусов цилиндрических капилляров и не делая неправильных предположений о том, что структурная кривая состоит из нескольких прямолинейных участков. Затруднения же, связанные с оценкой адсорбированного количества до начала капиллярной конденсации, остаются и у Гарвея.

### 3. Общая термодинамическая теория капиллярной конденсации и метод определения поверхности пленки

В этом разделе мы приведем термодинамическое обоснование методам определения удельной поверхности адсорбентов по изотермам и теплотам сорбции паров и смачивания для обобщения достигнутых результатов и связи их между собой и для выяснения допущений, делаемых при получении расчетных формул.

В основу нашего рассуждения положим уравнение Гиббса<sup>61</sup> для равновесия гетерогенной системы с учетом поверхностных слоев на границе раздела между объемными фазами. Одно из этих уравнений

$$-P^{\alpha}dv^{\alpha} - P^{\beta}dv^{\beta} + \sigma ds = 0, \quad (31)$$

(где  $P^{\alpha}$  и  $P^{\beta}$  — давления в фазах, имеющих объемы  $v^{\alpha}$  и  $v^{\beta}$ ,  $\sigma$  — поверхностное натяжение, а  $s$  — величина поверхности) позволяет найти зависимость величины поверхности адсорбционной пленки от адсорбированного количества  $x$ .

Так как объем всей системы не изменяется, т. е.  $dv^{\alpha} + dv^{\beta} = 0$ , то,

$$\frac{ds}{dv^{\alpha}} = \frac{P^{\alpha} - P^{\beta}}{\sigma}. \quad (31')$$

Поскольку обратимая изотерма адсорбции представляет цепь состояний равновесия, это уравнение будет справедливо для каждой ее точки. Далее, это уравнение справедливо в том случае, когда толщина поверхностного слоя мала по сравнению с радиусами кривизны.

Рассмотрим теперь случай, когда на поверхности адсорбента уже образовался конденсированный слой адсорбированного вещества. Допустим, что мы можем его рассматривать как некоторую объемную фазу ( $\alpha$ ), граничащую с одной стороны с фазой пара ( $\beta$ ), и применим уравнение (31') к поверхности раздела между конденсированным слоем и паром.

Уравнение (31') уже не будет при этом вполне точным, так как мы приписали конденсированному слою адсорбированного вещества свойства объемной фазы и рассматриваем не адсорбент, а этот слой в качестве фазы  $\alpha$ , и под  $\sigma$  понимаем величину, относящуюся только к поверхности адсорбированного слоя — пар. Это допущение становится совершенно строгим в том случае, когда жидкость в конденсированном слое приобретает свойства обычной жидкости, тогда уже  $\sigma$  не зависит от объема фазы  $\alpha$  и является нормальной величиной, соответствующей обычной жидкости; при этом и  $\sigma$  на поверхности адсорбент — слой становится равной нормальной межфазному натяжению адсорбент — жидкое адсорбируемое вещество.

Однако в случае капиллярной конденсации, в особенности при больших относительных упругостях пара, следовательно, больших радиусах кривизны, и в случае многослойной адсорбции на широкопористых и непористых адсорбентах, сделанное допущение не слишком искажает, вероятно, действительность при достаточно толстом слое. В этих случаях обычно принимают молярный объем в нашем конденсированном слое  $v_m^{\alpha}$  и поверхностное натяжение  $\sigma$  постоянными и равными нормальному молярному объему и поверхностному натяжению жидкого адсорбирующегося вещества. В пользу этих допущений говорит, с одной стороны, то, что при расчетах предельно адсорбированных объемов<sup>40</sup>, а также поверхностей, занятых плотным мономолекулярным слоем<sup>45</sup>, получают достаточно хорошие результаты при применении нормальных значений для плотностей адсорбированных веществ. С другой стороны, Кoen и Мейер<sup>62</sup> нашли неизменным поверхностное натяжение и молярный объем вплоть до радиусов кривизны в  $2\mu$ , на основании чего Кoen<sup>63</sup> принимает нормальное значение плотности вплоть до начала капиллярной конденсации.

На такой же точке зрения стоят и другие авторы<sup>16, 60</sup>. Однако при уменьшении толщины слоя до одной молекулы и при уменьшении радиуса кривизны до величины порядка немногих молекул могут наступить отклонения. Поэтому сделанные допущения можно принять достаточно точными, начиная с величин относительных давлений, больших чем 0,4—0,5, так как часто переход к однослойной адсорбции происходит уже при относительных давлениях около 0,2, а иногда и меньших.

Имея в виду эти замечания по поводу сделанных допущений о свойствах конденсированной пленки, перейдем к дальнейшему выводу. Умножая обе части уравнения (31') на молярный объем адсорбируемого вещества в конденсированной пленке  $v_m^a = \left(\frac{\partial v^a}{\partial x}\right)$  или пренебрегая сжимаемостью на  $v_m^a = \left(\frac{dv^a}{dx}\right)$ , получим:

$$\frac{ds}{dx} = \frac{P^a - P^{\beta}}{\sigma} \cdot v_m. \quad (32)$$

Для того чтобы выполнить интегрирование, необходимо выразить  $P^a$  и  $P^{\beta}$  в функции от  $x$ . Так как зависимость химического потенциала  $\mu$  от давления выражается соотношением  $\frac{\partial \mu}{\partial P} = v_m$  для любой фазы и имеет место условие химического равновесия между фазами  $a$  и  $\beta$ :  $\mu^a = \mu^{\beta}$ , а для химического потенциала фазы  $\beta$  пара, можно написать  $\mu^{\beta} = \mu_0 + RT \ln p$ , где  $p$  — фугативность или, приблизительно, упругость пара, то

$$dP^a = \frac{RT}{v_m^a} \cdot d \ln p. \quad (33)$$

Интегрируя это уравнение, считая жидкость в нашем слое несжимаемой, т. е.  $v_m^a$  постоянным, от данного состояния до состояния, соответствующего плоской поверхности  $p = p_s$ ,  $P_0^a = P_0^{\beta}$ , получаем

$$P^a - P_0^{\beta} = - \frac{RT}{v_m^a} \cdot \ln \frac{p_s}{p}. \quad (34)$$

Если газовая фаза находится под постоянным давлением (при помощи инертного газа, например, воздуха),  $P^{\beta} = P_s^{\beta}$ , а изменяется только парциальное давление  $p$ , то отсюда получается

$$P^a - P^{\beta} = - \frac{RT}{v_m^a} \cdot \ln \frac{p_s^*}{p}. \quad (35)$$

Подставляя это выражение в уравнение (32), получаем уравнение, аналогичное (23):

$$\frac{ds}{dx} = - \frac{RT \ln \frac{p_s}{p}}{\sigma}. \quad (36)$$

В этом уравнении обращает на себя внимание прежде всего то, что величина  $RT \ln \frac{p_s}{p}$  имеет простой физический смысл дифференциальной молярной работы адсорбции пара вещества, исходное состояние которого соответствует насыщенному пару или жидкости<sup>44, 64</sup>:

$$A_x = RT \ln \frac{p_s}{p}. \quad (37)$$

\* В том же случае, когда в газовой фазе давление переменное (например, когда сорбция происходит из предварительно эвакуированного пространства, занятого только парами адсорбирующегося вещества  $P^{\beta} = p$ ,  $P_0^{\beta} = p_s$ ; следовательно,  $P^a - P^{\beta}$  отличается от  $P^a - P_0^{\beta}$  на разность между  $p$  и  $p_s$ . Этой разностью можно пренебречь по сравнению с членом  $\frac{RT}{v_m^a} \ln p_s/p$ , так как ее абсолютная величина не превышает одной сотой величины последнего. Следовательно, и в этом случае можно воспользоваться уравнением (35).

Зависимость  $p$  от  $x$  дается изотермой сорбции, откуда легко получить и зависимость  $A_x$  от  $x$ <sup>65</sup>. Итак,

$$\frac{ds}{dx} = - \frac{A_x}{\sigma} \quad (36')$$

или

$$s ds = - A_x \cdot dx. \quad (38)$$

Это уравнение является общим термодинамическим уравнением капиллярной конденсации при сделанных выше допущениях о состоянии жидкого слоя; из него непосредственно вытекает обобщенное (на любую форму поверхности) уравнение Томсона-Кельвина\*.

Чтобы найти поверхность, на которой происходит капиллярная конденсация, надо проинтегрировать уравнение (36'). Выполним это в пределах от некоторого  $x_i$  до предельного значения, соответствующего полному насыщению, допуская, попрежнему, что  $\sigma$  не зависит от  $x$ :

$$s_\infty - s_i = - \frac{1}{\sigma} \int_{x_i}^{x_s} A_x \cdot dx. \quad (39)$$

Для пористых тел внешней поверхностью  $x_\infty$  можно обычно пренебречь, так что

$$s_i = \frac{1}{\sigma} \cdot \int_{x_i}^{x_s} A_x \cdot dx, \quad (40)$$

где  $x_s$  есть предельно сорбируемое количество пара при насыщении.

Таким образом, для определения удельной поверхности ( $\text{см}^2/\text{г}$ ), на которой происходит капиллярная конденсация, надо соответствующую часть площади под кривой зависимости  $A_x$  от  $x$ , т. е. интегральную работу сорбции пара, выраженную в эргах на грамм адсорбента, разделить на поверхностное натяжение чистой жидкости  $\sigma$  в эрг/см<sup>2</sup>.

Как было отмечено выше, способ Кистлера, Фишера и Фримена<sup>51</sup> основан на применении аналогичной формулы.

Входящее в уравнение (40) выражение  $\int_{x_i}^{x_s} A_x dx$  представляет собой

работу насыщения парами, равную работе смачивания пористого тела (пренебрегая работой исчезновения внешней поверхности, которая мала по сравнению с внутренней поверхностью)<sup>44, 64</sup>.

Таким образом, для вычисления доступной для сорбции поверхности

\* Действительно, поскольку увеличение объема жидкого слоя на  $dv^\alpha$  соответствует отрицательному смещению по нормали на  $dN$ , то  $sdN = -dv^\alpha = -v_m^\alpha dx$ , так что согласно лемме Бертрона

$$ds = - \left( \frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) \cdot v_m^\alpha dx.$$

Подставляя в уравнение (38), получаем

$$\sigma \left( \frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) \cdot v_m = A_x = RT \ln \frac{p_s}{p}.$$

Это выражение в случае шаровой поверхности  $\rho_1 = \rho_2 = r$  переходит в формулу Томсона-Кельвина (15).

пленки, уже содержащей  $x_i$  молей адсорбированного вещества, надо работу смачивания разделить на поверхностное натяжение жидкости.

В случае непористых адсорбентов пренебречь изменением свободной энергии на внешней поверхности уже нельзя, так как вся адсорбирующая поверхность является внешней. Поэтому определить удельную поверхность в этом случае можно, деля работу смачивания полностью насыщенного парами адсорбента на поверхностное натяжение

$$s_{\text{внешняя}} = - \frac{\Delta F_{\text{смачивания}} - \Delta F_{\text{насыщения парами}}}{\sigma}, \quad (41)$$

где  $\Delta F$  представляет соответствующее изменение свободной энергии.

Однако вполне надежных способов определения разницы между работой смачивания и насыщения мы не имеем. Расчеты Бангама и Разука<sup>66</sup>, основанные на наблюдении дополнительного набухания, сопровождающего погружение в жидкость предварительно насыщенного парами адсорбента, основаны в некоторой своей части на чисто эмпирических соотношениях. Зато определение разницы между полными энергиями смачивания и насыщения вполне возможно по непосредственному измерению теплоты смачивания уже насыщенного парами адсорбента. В этом случае аналогично (41) имеем

$$s_{\text{внешняя}} = - \frac{\Delta E_{\text{смачивания}} - \Delta E_{\text{насыщения}}}{\varepsilon}, \quad (42)$$

где  $\varepsilon = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT}$  представляет полную поверхностную энергию жидкости. Так как

$$-(\Delta E_{\text{смачивания}} - \Delta E_{\text{насыщения}}) = q_s, \quad (43)$$

где  $q_s$  — теплота смачивания уже насыщенного парами адсорбента, то отсюда непосредственно получается формула (1), примененная Гаркинсом и Юра<sup>19</sup> при «абсолютном» определении удельных поверхностей некоторых кристаллических адсорбентов.

Данные табл. 2, с одной стороны, показывают, что уравнение (1) можно распространить и на пористые адсорбенты, т. е. на внутренние поверхности пленок достаточной толщины (свыше четырех слоев), которые образуются при достаточно больших относительных упругостях паров. С другой стороны, они показывают, что применять это уравнение в области начала капиллярной конденсации, где адсорбционная пленка, образующая подстилку, составляет лишь 1—2 молекулярных слоя, для точного измерения удельной поверхности нельзя. Энергия поверхности пленки, исчезающей при смачивании, в этом случае может отличаться от энергии поверхности нормальной жидкости  $\varepsilon$ .

Тем не менее такой способ достаточно удобен для приближенной оценки  $s$ ; для этого достаточно измерить теплоту смачивания адсорбента, предварительно выдержанного в атмосфере паров смачивающей жидкости при упругости, соответствующей началу капиллярной конденсации, и разделить полученную величину на нормальное значение  $\varepsilon$ :

$$s \approx \frac{q_i}{\varepsilon}. \quad (44)$$

Ошибки в случае сорбции на однослойной пленке составляют в приведенном в табл. 2 примере около 25%, на двуслойной — меньше 10%, а на трехслойной уже меньше 3%.

Мы приходим, таким образом, к заключению, что для точного применения формул (40) и (44) необходимо выбрать нижний предел интегрирования  $x_i$  достаточно большим. Однако при этом большая часть поверхности в узких местах может уже сократиться благодаря полно-



му их заливанию, так что расчет даст величину  $s_i$ , меньшую поверхности чистого адсорбента. Поэтому для практических целей следует выбрать  $x_i$  соответствующим началу капиллярной конденсации. Последнее можно определить точкой начала сорбционного гистерезиса.

Сорбционный гистерезис может и не являться обязательным спутником капиллярной конденсации. Он связан с наличием открытых пор (Коэн<sup>63</sup>, Кройт<sup>67</sup>), кривизна пленки в которых при сорбции, когда они еще не заполнены жидкостью, меньше, чем при десорбции, когда они уже ею заполнены. Если в адсорбенте мало таких открытых пор, например, имеются поры конусо- или щелеобразные, в которых и при адсорбции имеется мениск в узкой части, то капиллярная конденсация будет протекать вполне обратимо. Этим, повидному, может объясняться, почему разные авторы, работавшие с разными сортами силикагеля и других жестких гелей при условиях хорошей предварительной откачки, получали сорбционно-десорбционные кривые как без гистерезиса (Ивинг и Бауэр<sup>68</sup>), так и с гистерезисом (Рао<sup>69</sup>, Хигути<sup>70</sup>, Коэн<sup>63</sup>), причем гистерезис оказывался вполне хорошо воспроизводимым. Эмметт и Де-Витт<sup>8</sup> наблюдали также вполне воспроизводимый гистерезис при сорбции паров пористым стеклом.

При применении формулы (40) для определения  $s$  адсорбентов, дающих гистерезис в области капиллярной конденсации, возникает также вопрос о том, по какой ветви изотермы строить кривую  $A_x$  для вычисления интеграла; если гистерезис и является воспроизводимым явлением, он все же свидетельствует о необратимости процессов у петли.

Кистлер, Фишер и Фримен<sup>51</sup> предлагают брать среднюю линию между обеими ветвями петли сорбционного гистерезиса. Дубинин<sup>24</sup> считает на основании теории Фостера<sup>71</sup> о задержке капиллярной конденсации при сорбции в отсутствие мениска, что обратимой является десорбционная ветвь.

Оценка нижнего предела интегрирования по точке начала гистерезиса связана с некоторой неточностью, благодаря тому, что, во-первых, в узких порах обе ветви постепенно сливаются, что может иметь и чисто временной характер (обычного времени сорбционного опыта может быть уже достаточно для образования в тонких открытых порах менисков очень большой кривизны), а также благодаря тому, что к этому времени могла уже иметь место обратимая капиллярная конденсация в сходящихся закрытых порах типа конусов и щелей. В некоторых случаях гистерезис, как указывалось, вообще не обнаруживался. Однако эта неточность не так велика, потому что точка начала гистерезиса совпадает обычно с началом резкого роста сорбции в области относительных давлений  $\sim 0,4-0,5$ . В тех случаях, где гистерезиса нет, нижний предел интегрирования можно оценивать по этому месту начала быстрого роста сорбции (обычно более быстрого, чем в случае простой многослойной адсорбции).

## VII. СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОДСЧЕТА УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО АДОРБЕНТА РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ

Мы обсудили возможности, даваемые исследованием изотерм сорбции паров для определения удельной поверхности жестких адсорбентов. Рассмотрим получаемые применением этих методов результаты. В табл. 3 мы уже приводили сравнение расчета по Гаркинсу и Юра с расчетом по Брунауэру, Эмметту и Теллеру. Гарвей сравнивает расчет по Брунауэру, Эмметту и Теллеру с расчетом по капиллярной конденсации. Опубликованная недавно экспериментальная работа по адсорбции паров на пористом стекле (Эмметт и Де-Витт<sup>72</sup>) позволяет сравнить все эти методы.

Эмметт и Де-Витт произвели подробное исследование изотерм адсорбции паров азота, аргона, кислорода, водорода, двуокиси углерода и нормального бутана на пористом стекле\* и определили методом Брунауэра, Эмметта и Теллера его удельную поверхность. Особенно подробно были исследованы изотермы адсорбции азота и аргона при температуре 79,2° и 90° К. При их обработке по Брунауэру, Эмметту и Теллеру для  $s$  были найдены авторами величины в 121 и 111,5 м<sup>2</sup>/г; изотермы адсорбции аргона при —195° и кислорода при —195° и —

\* Пористое стекло<sup>72</sup> получается выщелачиванием частично растворимого стекла типа  $R_2O \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$ .

183° дали промежуточные величины, а изотерма бутана дала для  $s$  значительно меньшую величину (около 75 м<sup>2</sup>/г)\*.

На рис. 7 приведена изотерма для аргона при 90° К. Выделение точки В приводит к  $x_B = 1,26$  мм/г, что дает, принимая площадку на молекулу аргона равной 14,4 Å<sup>2</sup>,  $s = 110$  м<sup>2</sup>/г. Далее, на рис. 8 изотерма нанесена в координатах

$\frac{p/p_s}{x(1-p/p_s)}$ ,  $p/p_s$ . Уравнение Брунауэра, Эмметта и Теллера оправдывается в области  $p/p_s$  до 0,3. Оценка его констант приводит к величине  $s = 112$  м<sup>2</sup>/г, что практически совпадает с полученной этим же путем Эмметтом и Де-Витт величиной (111,5 м<sup>2</sup>/г).

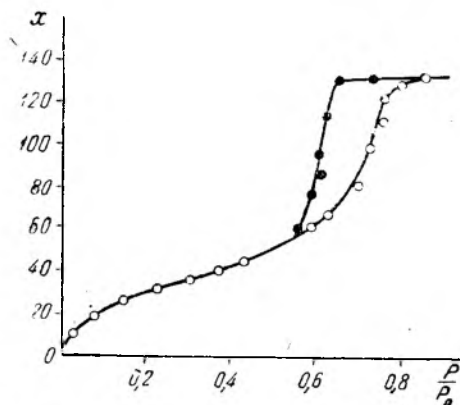


Рис. 7. Изотерма сорбции паров аргона пористым стеклом при 90° К по Эмметту и Де-Витт

в уравнении (13) изменяется мало, так что можно для аргона принять то же значение коэффициента пропорциональности, что и для азота, т. е. 4,06. Подсчет дает  $s = 4,06 \sqrt{615} = 101$  м<sup>2</sup>/г, что близко к величине  $s$ , вычисленной по Брунауэру, Эмметту и Теллеру (111,5 м<sup>2</sup>/г).

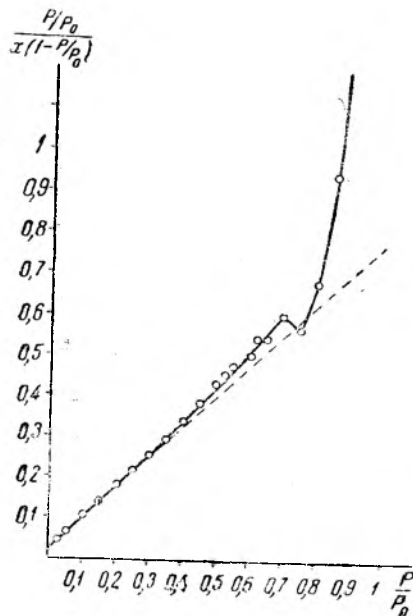


Рис. 8. Применение к изотерме адсорбции паров аргона пористым стеклом уравнения Брунауэра, Эмметта и Теллера (9)

На рис. 9 показано применение уравнения Юра и Гаркинса. В этом случае линейный участок в диаграмме  $\log p/p_s$ ,  $x^{-2}$  начинается от значения  $x = 1,39$  мм/г, т. е. почти от точки В, и простирается до конца гистерезиса вдоль адсорбционной ветви. Это указывает на существование открытой пленки на стенках пор вдоль сорбционной ветви петли гистерезиса. Если принять, что началу конденсированного мономолекулярного слоя отвечает значение  $x = 1,39$  мм/г, соответствующее началу выполнения уравнения Юра и Гаркинса, то  $s = 121$  м<sup>2</sup>/г.

Графическое определение наклона линейной части изотермы рис. 9 дает 1,23 (мм/г)<sup>2</sup> или 615  $\left(\frac{\text{см}^3 \text{NPT}}{\text{г}}\right)^2$ . Гар-

кинс и Юра указывают, что константа

На рис. 10 показаны кривые зависимости дифференциальной работы адсорбции от адсорбированного количества для этого случая. Подсчет по уравнению (40) при выборе  $x_i$  по точке начала гистерезиса, равный

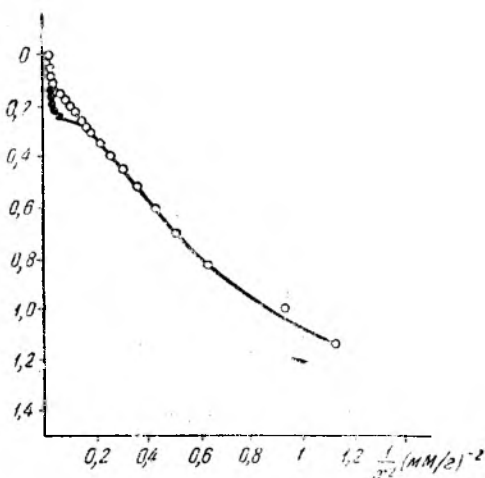


Рис. 9. Применение к изотерме адсорбции паров аргона пористым стеклом уравнения Юра и Гаркинса (12)

\* Гаркинс и Юра<sup>20</sup> рекомендуют принять для площадки, занимаемой молекулой бутана, не 32,1 Å, как было принято Брунауэром, Эмметтом и Теллером, но 56,6 Å. При этом получается  $s = 130$  м<sup>2</sup>/г.

2,46 мМ/г ( $p/p_s = 0,525$ ) дает, принимая  $\sigma = 11,9$ , величины  $s$  по десорбции 113 м<sup>2</sup>/г, по адсорбции 82 м<sup>2</sup>/г. Несмотря на известную трудность в точной оценке начала сорбционного гистерезиса, можно отметить, что расчет по десорбционной ветви дает результаты, ближе лежащие к результатам подсчета по Брунауеру, Эмметту и Теллеру и Юра и Гаркинсу.

В случае изотермы азота при 79,2° К выделение точки В перехода к средней приблизительно линейной части изотермы дает величину адсорбции в 1,30 мМ/г, что при величине площади, занимаемой молекулой азота, в 16,2 Å<sup>2</sup>, принятой Брунауером, Эмметтом и Теллером, дает для  $s$  величину 126 м<sup>2</sup>/г.

Уравнение Брунауера, Эмметта и Теллера оправдывается в этом случае также только в области относительных давлений до 0,3. Отклонения особенно велики в области капиллярной конденсации. Произведенная нами оценка констант этого уравнения привела к значению  $s = 121$  м<sup>2</sup>/г, что практически совпадает с полученной Эмметтом и Де-Витт этим же путем величиной.

Уравнение Юра и Гаркинса оправдывается в этом случае только в средней части изотермы, давая линейную зависимость  $\log p/p_s$  от  $x^{-2}$ . Нижняя граница его применимости как раз соответствует точке В, т. е. образованию конденсированной мономолекулярной пленки по Брунауеру, Эмметту и Теллеру. Верхняя граница соответствует капиллярной конденсации.

Наклон линейной части равен 1,91 (мМ/г)<sup>2</sup> или  $955 \left( \frac{\text{см}^3 NPT}{\text{г}} \right)^2$ . Подставляя эту величину в формулу (14) с коэффициентом Юра и Гаркинса, равным 4,06, имеем  $s = 4,06 \sqrt{955} = 126$  м<sup>2</sup>/г, что совпадает с вычислением по Брунауеру, Эмметту и Теллеру (121—126 м<sup>2</sup>/г).

Вычисление по формуле (40), принимая указанную Эмметтом и Де-Витт величину  $\sigma = 8,4$  для жидкого азота и оценивая  $x_i$  по началу гистерезиса в 1,90<sub>5</sub> мМ/г ( $p/p_s = 0,40$ ), дает по ветви десорбции 134 м<sup>2</sup>/г и по ветви адсорбции 100 м<sup>2</sup>/г.

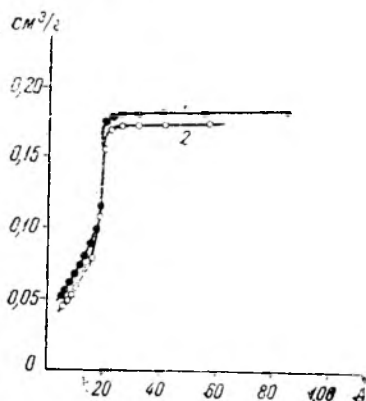


Рис. 11. Эффективная структурная кривая пористого стекла, вычисленная по изотермам десорбции азота 1 и аргона 2

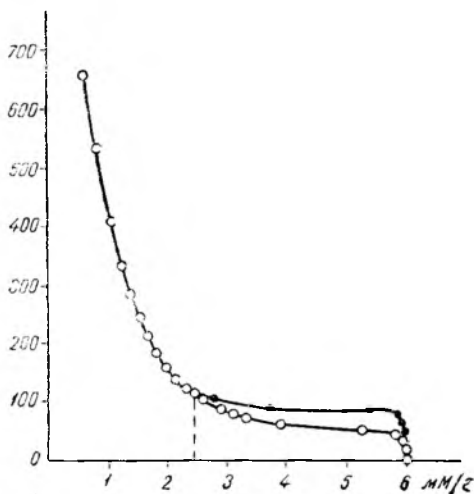


Рис. 10. Кривые зависимости дифференциальной работы адсорбции от адсорбированного количества для адсорбции аргона на пористом стекле. В области петли гистерезиса верхняя ветвь соответствует десорбции, нижняя—адсорбции

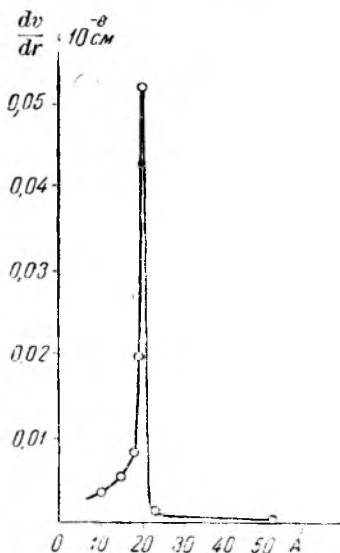


Рис. 12. Кривая распределения пор пористого стекла по эффективным радиусам

Наконец, на рис. 11 нанесены при помощи вычисленных по уравнению Томсона — Кельвина (15) радиусов эффективных круглых цилиндрических капилляров структурные кривые (вычисленные по десорбционным ветвям изотерм азота и аргона); они чрезвычайно близки по значению радиусов и указывают на резко выраженную монодисперсность в пористости этого адсорбента по сравнению с феррогелем (рис. 6). Больше 50% всего объема пор соответствует эффективным радиусам в пределах  $26 \pm 2 \text{ \AA}$  [с поправкой на толщину адсорбированной до капиллярной конденсации пленки, составляющей по формуле (19)  $\sim \frac{0,070}{115 \cdot 10^4} \cdot 10^8 = 6 \text{ \AA}$ ].

Соответствующая кривая распределения представлена на рис. 12.

Эмметт и Де-Витт принимают для радиусов, вычисленных по формуле (15) для крутой части десорбционных ветвей, по азоту  $r = 20,1 \text{ \AA}$ , по аргону  $r = 19,7 \text{ \AA}$ , откуда  $\Delta r = 0,4 \text{ \AA}$ . Разница объемов жидких пленок, образовавшихся до начала гистерезиса, дает  $\Delta W = 0,071_4 - 0,066_9 = 0,004_5 \text{ см}^3/\text{г}$ . Подсчет по формуле (18) дает

$$s = \frac{0,0045}{0,4} \cdot 10^8 = 1,1 \cdot 10^5, \text{ т. е. } 110 \text{ м}^2/\text{г}; \text{ что очень близко к найденным другими ме-}$$

тодами величинам. В этом случае, однако, благодаря малой величине  $\Delta r$  не следует переоценивать точности полученной таким путем величины  $s$ .

Зная объем пор и его распределение по радиусам эффективных цилиндрических капилляров, можно подсчитать боковую поверхность их стенок, как  $\int_r^2 \frac{dv}{dr} \cdot dr$ .

Этот подсчет дает для  $s$  величину в  $157 \text{ м}^2/\text{г}$ ; следовательно, реальная поверхность пленки меньше поверхности боковых стенок эффективных цилиндрических капилляров. Это говорит за присутствие в структуре пористого стекла образований с меньшим отношением поверхности к объему, т. е. эллипсоидо- или шаровидных пор.

В табл. 4 приведена сводка величин удельных поверхностей пористого стекла, вычисленных из изотерм Эмметта и Де-Витт различными методами.

ТАБЛИЦА 4  
Результаты подсчета удельных поверхностей ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) пористого стекла из изотерм Эмметта и Де-Витт

Метод подсчета	Сорбируемый пар	
	азот	аргон
Уравнение (9) Брунауэра, Эмметта и Теллера . . . . .	121	112
Точка В, монослой . . . . .	126	110
Уравнение (12) Юра и Гаркинса . . . . .	126	101
Точка начала его выполнения, монослой . . . . .	126	121
Уравнение (40), десорбция . . . . .	134	113
Уравнение (18), способ Дубинина . . . . .	110	

Сопоставление данных таблицы показывает, что все обсужденные методы для каждого пара дают близко сходящиеся величины:  $127 \pm 2 \text{ м}^2/\text{г}$  по азоту и  $111 \pm 2 \text{ м}^2/\text{г}$  по аргону. Однако для разных паров, для азота и аргона, эти величины расходятся на 15%\*. В случае паров с много большими по размеру молекулами бутана расхождение еще более увеличивается. Возможно, что это связано с расположением молекул в поверхностном слое<sup>20</sup> (что особенно может сказаться для молекул вытянутой формы), а также хотя бы частично с влиянием тонкой структуры пор.

Во всяком случае можно отметить, что три совершенно независимых метода, основанные на разных предпосылках, приводят к результатам, находящимся в весьма близком согласии. Отсюда следует, что связанное с ними представление о процессе сорбции и о состоянии сорбируемого вещества весьма близко к действительности. Таким образом,

\* Ливингстон<sup>13</sup> принимает меньшее значение для площадки, занимаемой молекулой азота, что уменьшает это расхождение до 10%.

в случае S-образных изотерм сорбции паров до точки *B* происходит адсорбция на поверхности главным образом самого адсорбента; у этой точки образуется плотный мономолекулярный слой, вслед за чем продолжается многослойная адсорбция в конденсированной пленке, подчиняющейся тому же уравнению состояния, что и конденсированные пленки нерастворимых веществ на поверхности жидкости (13). При наличии тонких пор этот процесс переходит в капиллярную конденсацию; если

ТАБЛИЦА 5

*Результаты подсчета удельных поверхностей ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) силикагеля из изотерм сорбции паров воды и метилового спирта по данным Киселева и Древинг*

Метод подсчета	Сорбируемый пар	
	вода	метиловый спирт
По Брунауэру, Эмметту и Теллеру, уравнение (9) . . . . .	325	425
По капиллярной конденсации, уравнение (40) . . . . .	420	430
По смещению структурных кривых, уравнение (18) . . . . .		430

эти поры являются «открытыми», иными словами обладают сужениями, открытыми с обоих концов, то капиллярная конденсация сопровождается гистерезисом. Пленки на их стенках, соответствующие сорбционной ветви петли гистерезиса, подчиняются довольно близко также зависимости Юра и Гаркинса. По ветви десорбции происходит опорожнение заполненных жидкостью пор и в начальной точке петли поверхность остающейся еще адсорбционной пленки близка к поверхности адсорбента.

В случае сорбции паров пористыми адсорбентами при комнатной температуре вычисление удельной поверхности этими методами приводит к хуже сходящимся результатам, некоторые из них сопоставлены в табл. 5. Расчет по методу Брунауэра, Эмметта и Теллера и по методу капиллярной конденсации в случае сорбции паров метилового спирта приводит к удовлетворительному совпадению.

Особого внимания заслуживает случай активных углей. Брунауэр, Эмметт и Теллер<sup>45</sup> нашли, что изотермы адсорбции паров активными углями подчиняются простому уравнению Лэнгмюра в широком интервале давлений, что соответствует толщине слоя  $i=1$ . Этот результат авторы объясняют тем, что поры угля столь тонки, что их поперечник соответствует размерам одной молекулы. Однако в этом случае уже нельзя себе представить выполнение предпосылок их теории, тем более что дифференциальная теплота адсорбции углем резко уменьшается с ростом адсорбированного количества, что указывает на непостоянство  $E_1$ <sup>49 50</sup>. Применимость уравнения Лэнгмюра в некоторых случаях адсорбции паров активными углями следует скорее считать случайной; оно является в этом случае лишь удовлетворительной эмпирической формулой. Сам Лэнгмюр<sup>74</sup> указывал на то, что «в случае угля не имеется определенной поверхности, которая может быть покрыта слоем толщиной в одну молекулу. Между атомами углерода должны иметься пространства всех возможных размеров и форм, некоторые из них даже слишком малы, для того чтобы удержать одну молекулу газа, другие достаточно широки, чтобы удержать одну, но не две, и т. д. Имеются пространства, в которых молекула должна быть тесно окружена атомами углерода почти со всех сторон, в то время как в других местах молекула может удерживаться только на одном отдельном атоме углерода. При этих условиях должны иметься некоторые места, у которых испарение адсорбированных молекул будет происходить очень медленно, и другие, из которых оно будет происходить много быстрее. Очевидно, что уравнения, которые приложимы к плоской поверхности (11), не могут быть применимы к адсорбции углем. Действительной причиной этого является невозможность более принимать, что скорость, с которой адсорбированный газ испаряется с поверхности, пропорциональна количеству газа, присутствующего на ней». Последующие работы подтвердили этот взгляд Лэнгмюра.

Уравнение Юра и Гаркинса также совершенно не оправдывается в случае

адсорбции паров активными углями. Причиной этих отклонений является указанная Лэнгмюром сложность и пестрота в энергетическом отношении структуры пор и их поверхности у этого адсорбента.

Благодаря усилению адсорбционного потенциала в тонких полостях этого неполярного адсорбента<sup>75</sup> адсорбция органических паров к началу капиллярной конденсации приводит к заполнению практически всего объема наиболее активных микропор<sup>75, 76</sup>. Поэтому расчет поверхности на основе капиллярной конденсации дает в этом случае заведомо преуменьшенные значения. Сорбция водяных паров на угле дает резко выраженный сорбционный гистерезис и происходит почти исключительно за счет капиллярной конденсации. Однако в этом случае неясны условия смачивания, и наличие хотя бы мономолекулярной подстилки перед капиллярной конденсацией является спорным.

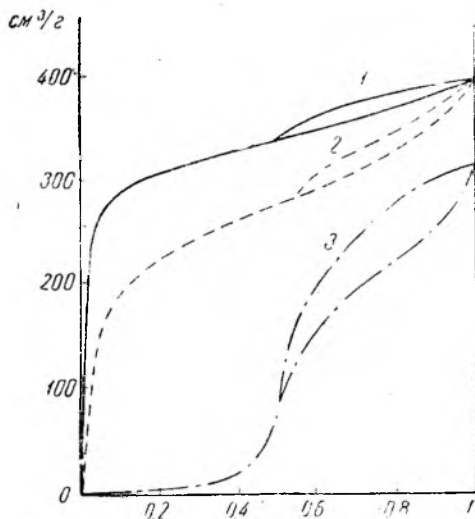


Рис. 13. Изотермы сорбции паров пентана 1, метилового спирта 2 и воды 3 обеззоленным активным углем.

На рис. 13 приведены изотермы сорбции паров пентана, метилового спирта и воды обеззоленным активным углем. По мере роста полярности адсорбирующихся молекул область капиллярной конденсации увеличивается. Расчет по уравнению (40) приводит к следующим величинам поверхности пленки, образующейся к началу гистерезиса: пентана 30, метилового спирта 80 и воды 270 м²/г. Таким образом, поверхность микропор угля в случае сорбции водяного пара к началу капиллярной конденсации еще остается открытой. Эти подсчеты показывают, что в случае активных углей структурные особенности пор и природа их поверхности играют весьма важную роль, затрудняя определение величины удельной его поверхности\*. Вопросы структуры

активных углей будут затронуты в специальной статье.

#### VIII. НЕАДСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Размеры статьи не позволяют остановиться подробно на некоторых неадсорбционных методах определения удельной поверхности, поэтому здесь мы ограничимся только кратким упоминанием некоторых более новых из них\*\*. Мы уже говорили о микроскопических методах определения внешней поверхности адсорбентов. Были предложены методы определения поверхности адсорбентов сравнением скоростей растворения непористых пластинок и высокодисперсного материала<sup>77</sup>. Пальмер и Клэрк<sup>53</sup> определили, таким образом, поверхность порошка кварцевого стекла сравнением скорости его растворения в плавиковой кислоте со скоростью растворения кварцевого стекла с известной поверхностью и нашли ее равной 4690 см²/г. Они исследовали изотермы адсорбции различных паров этим образом. Позже Брунауэр, Эмметт и Теллер<sup>45</sup> обработали эти результаты предложенным ими методом и нашли для удельной поверхности величину в 5640 см²/г, т. е. близкую к полученной сравнением скоростей растворения. Это говорит в пользу метода сравнения скоростей растворения, однако этот метод далеко не является универсальным.

\* Изотермы сорбции водяного пара углем уже применялись для расчета его поверхности при помощи представлений о капиллярной конденсации. Подробности и литература приведены в монографии Мак-Бэна<sup>28</sup>.

\*\* Ряд методов описан в цитированных монографиях<sup>26-30</sup>.

Кистлер<sup>59</sup> разработал метод определения удельной поверхности из измерений теплопроводности пористых тел (силикагеля) при разных давлениях паров. Этот интересный метод дает, однако, лишь эффективные величины поверхности.

Были предложены также методы определения удельных поверхностей, основанные на протекании жидкостей через пористые тела<sup>78</sup>. Мы не будем останавливаться на методах, связанных с оценкой величины частиц по седиментации.

В общем в результате приведенного обзора можно прийти к заключению, что в настоящее время имеется ряд надежных адсорбционных методов определения удельной поверхности непористых адсорбентов: 1) адсорбция паров по Брунауэру, Эмметту и Теллеру; 2) по Юра и Гаркинсу; 3) теплота смачивания насыщенных парами адсорбентов (Гаркинс и Юра) и, повидимому, 4) адсорбция из растворов представителей гомологических рядов жирных кислот, спиртов и т. п. В случае гидрофильных пористых адсорбентов изотерма сорбции паров позволяет произвести оценку удельной поверхности с вполне удовлетворительной точностью тремя независимыми методами (Брунауэра, Эмметта и Теллера, Юра и Гаркинса и по капиллярной конденсации). Дальнейшее уточнение вряд ли возможно при наличии ультрапор и энергетической неоднородности. В случае активных углей последние обстоятельства и особенности природы поверхности чрезвычайно затрудняют оценку удельной поверхности. Последняя, как и в случае тонкопористых шабазитов, перестает быть определенной константой, но в сильной степени зависит от вида адсорбционного процесса и от природы и размеров адсорбируемых молекул.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кобозев, Журн. физ. хим. **13**, 1, 1939.
2. Н. Herbst, Koll.-Z. **38**, 314, 1926.
3. Б. В. Некрасов, Z. phys. Chem. **136**, 379, 1928.
4. М. М. Дубинин, ЖРХО **62**, 1829, 1930.
5. M. Gaudeschn, C. r. **157**, 209, 1913.
6. Б. В. Ильин, Phys.-Z. **30**, 880, 1929.
7. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Acta Phys.-Chim. URSS **4**, 647, 1936.
8. P. Emmett a. T. De-Witt, J. Am. Chem. Soc. **65**, 1253, 1943.
9. W. D. Harkins a. R. Dahlgrom, Ind. Eng. Chem. **22**, 897, 1930.
10. W. D. Harkins a. D. Gans, J. Am. Chem. Soc. **53**, 2804, 1931.
11. G. Boyd a. W. D. Harkins, J. Am. Chem. Soc. **64**, 1190, 1942.
12. W. D. Harkins a. G. Boyd, J. Am. Chem. Soc. **64**, 1195, 1942.
13. G. Boyd a. H. Livingston, J. Am. Chem. Soc. **64**, 2383, 1942.
14. D. Gans, Brooks a. G. Boyd, Ind. Eng. Chem., Anal. ed. **14**, 396, 1942.
15. W. D. Harkins a. G. Jura, J. Chem. Phys. **11**, 430, 1943.
16. G. Jura a. Harkins, J. Chem. Phys. **11**, 431, 1943.
17. W. D. Harkins a. G. Jura, J. Am. Chem. Soc. **66**, 919, 1944.
18. W. D. Harkins a. G. Jura, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1356, 1944.
19. W. D. Harkins a. G. Jura, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1362, 1944.
20. W. D. Harkins a. G. Jura, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1366, 1944.
21. Б. В. Ильин, А. А. Леонтьева и С. В. Брагин, Ж. экп. теор. физ. **6**, 1155, 1936.
22. W. W. Ewing, Ind. Eng. Chem. **23**, 427, 1931.
23. W. W. Ewing, J. Am. Chem. Soc. **61**, 1317, 1939.
24. Lenel, Z. phys. Chem. **23**, 379, 1933.
25. W. Orr, Trans. Farad. Soc. **35**, 1247, 1939; Proc. Roy. Soc. A. **173**, 349, 1939; Успехи хим. **10**, 471, 1941.
26. М. М. Дубинин, Физ.-хим. основы сорбционной техники, изд. II, ОНТИ, 1935.
27. Э. Райдил, Химия поверхностных явлений, ОНТИ, 1936.
28. Мак-Бэн, Сорбция газов и паров твердыми телами, ОНТИ, 1934.
29. О. Блю и Н. Штарк, Адсорбция, Ленинград 1933.
30. F. Krczil, Kolloid-Z. **58**, 68, 183, 1932; **59**, 44, 1932.
31. Б. В. Ильин и А. В. Киселев, ЖОХ **4**, 498, 1934; Kolloid-Z. **66**, 28, 1934.
32. А. В. Киселев, Коллоидн. журн. **2**, 17, 1936.
33. Веймарн, Записки Петерб. горного ин-та **1**, 1908; ЖРФХО, **40**, 1908.

34. Lipsett, Johnston a. Maas, J. Am. Chem. Soc. **49**, 925, 1927.
35. R. Fricke a. F. Meyer, Z. phys. Chem. A. **181**, 409, 1938.
36. Parks, Phil. Mag. **4**, 220, 1902; **5**, 517, 1903; Chem. News **86**, 21, 1902.
37. Paneth u. W. Vorwerk, Z. phys. Chem. **101**, 445, 480, 1922; Paneth u. A. Radu, Ber. **57B**, 1221, 1924.
38. См. сводку в монографии Дубинина <sup>26</sup>, гл. 4.
39. А. В. Киселев, И. А. Вормс, В. В. Киселева, В. Н. Корноухова и Н. А. Штоквиш, Журн. физ. хим. **19**, 83, 1945.
40. А. В. Киселев и К. Д. Щербакова, Докл. АН СССР, **45**, 257, 1944.
41. F. E. Bartell, G. Scheffler a. C. Sloan, J. Am. Chem. Soc. **53**, 2501, 1931.
42. W. Patrick a. H. Grimm, J. Am. Chem. Soc. **43**, 2144, 1921.
43. F. E. Bartell a. Jung-Fu, Colloid Symp. Ann. **7**, 138, 1930.
44. А. В. Киселев, Успехи хим. **9**, 1, 1940.
45. S. Brunauer, P. Emmett a. E. Teller, J. Am. Chem. Soc. **60**, 309, 1938.
46. S. Brunauer a. P. Emmett, J. Am. Chem. Soc. **57**, 1754, 1935.
47. S. Brunauer, L. Deming, W. Deming a. E. Teller, J. Am. Chem. Soc. **62**, 1723, 1940.
48. P. Emmett a. T. De-Witt, Ind. Eng. Chem., Anal., ed. **13**, 28, 1941.
49. A. M. Williams, Proc. Roy. Soc., Edinburgh, **37**, 161, 1916/17.
50. А. В. Киселев, В. П. Древинг и А. Д. Рунов, Докл. АН СССР, **46**, 310, 1945.
51. S. S. Kistler, E. Fischer a. J. Freeman, J. Am. Chem. Soc. **65**, 1909, 1943.
52. A. van Itterbeek u. W. Verwey, Z. phys. Chem. B **48**, 131, 1941.
53. W. Palmer a. R. Clark, Proc. Roy. Soc., London, A. **149**, 360, 1935.
54. W. Palmer, Proc. Roy. Soc., London, A. **160**, 254, 1937; A. **168**, 190, 1938.
55. P. Emmett, Advances in Colloid Science, vol. I, 1—36, N. Y. 1942.
56. S. Hendricks, R. Nelson a. L. Alexander, J. Am. Chem. Soc. **62**, 1463, 1940.
57. A. G. Assaf, R. H. Haas a. C. B. Purvers, J. Am. Chem. Soc. **66**, 66, 1944.
58. T. M. Shaw, J. Chem. Phys. **12**, 391, 1944.
59. S. S. Kistler, J. Phys. Chem. **39**, 79, 1935; **46**, 19, 1942.
60. E. N. Harvey, J. Am. Chem. Soc. **65**, 2343, 1943.
61. J. W. Gibbs, The Collected Works, vol. I, Thermodynamics, 229, N. Y. 1931.
62. L. H. Cohan a. G. E. Meyer, J. Am. Chem. Soc. **62**, 2715, 1940.
63. L. H. Cohan, J. Am. Chem. Soc. **66**, 18, 1944.
64. А. В. Киселев, Докл. АН СССР, **49**, 1945 (в печати).
65. F. Goldmann u. M. Polanyi, Z. phys. Chem. **133**, 321, 1928.
66. D. Bangham a. R. Razouk, Trans. Far. Soc. **33**, 1458, 1937.
67. H. Kruyt, Chim. et Ind. **42**, 587, 1939; Успехи хим. **9**, 682, 1940.
68. D. T. Ewing a. G. Bauer, J. Am. Chem. Soc. **59**, 1548, 1937.
69. K. S. Rao, J. phys. chem. **45**, 500—538, 1941.
70. J. Higuti, Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) **18**, 657, 1939.
71. A. G. Foster, Trans. Farad. Soc. **28**, 645, 1932.
72. H. P. Hood a. M. E. Norberg, Official Gazette, U. S. Patent Office **2** 106 744.
73. H. K. Livingston, J. Am. Chem. Soc. **66**, 539, 1944.
74. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **37**, 1157, 1916.
75. J. De Boer u. J. Custers, Z. phys. Chem., B. **25**, 224, 1934.
76. А. В. Киселев, В. П. Древинг, А. Д. Рунов, К. Д. Щербакова и В. А. Некрасова, Ученые записки МГУ, Институт физики (в печати).
77. H. Wolff, Z. ang. Chem., **35**, 138, 1922. См. <sup>28</sup> 232—234.
78. См. обзор R. R. Sullivan a. K. L. Hertel, Advances in Colloid Science, Vol. I, N. Y. 1942.
79. A. Engelhardt, Kolloid. Z., **71**, 238 1935.
80. P. J. Askey a. C. G. P. Feachem, J. Soc. Chem. Ind. **57**, 272, 1938.
81. P. H. Emmett, Ind. Eng. Chem. **37**, 639, 1945.
82. P. H. Emmett a. Brunauer, Trans. Electrochem. Soc. **71**, 383, 1937.
83. D. Smith a. H. Greene, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **14**, 382, 1942.
84. H. E. Ries R. A. van Nordstrand a. J. W. Teter, Ind. Eng. Chem. **37**, 311, 1945.
85. L. A. Woolen a. C. Brown, J. Am. Chem. Soc. **65**, 113, 1943.
86. P. B. Elkin, C. G. Shull a. Z. C. Roess, Ind. Eng. Chem. **37**, 327, 194.



## ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ СМОЛ

*И. П. Лосев и Е. Б. Тростянская*

К числу достижений в области полимеризационных смол следует отнести появившиеся в последние годы продукты полимеризации этилена, изобутилена, винилиденхлорида, винилацетата, эфиров акриловой и метакриловой кислот, стирола и др. Исследования, произведенные с целью выяснения как самой реакции полимеризации перечисленных соединений, так и продуктов реакции полимеризации, породили достаточно обильную литературу, освещающую вопрос как с теоретической, так и с практической стороны. Успехи, выпавшие на долю указанной группы соединений, стимулировали возникновение интереса к другим органическим соединениям, из которых одни являются расширяющими гамму производных этилена, как, например, простые виниловые эфиры, эфиры итаконовой кислоты, винилкарбазол, винилнафталин, другие же должны рассматриваться как продукты дальнейшего химического превращения синтетических продуктов, полученных в основном на базе винилацетата. К числу последних нужно отнести поливиниловые спирты, полиацетали (альвары, форвары и т. п.).

Помимо перечисленных соединений особый интерес начинают приобретать так называемые сополимеры (ко-полимеры), продукты, полученные путем совместной полимеризации двух-трех мономеров. Продукты, получаемые в результате такой сополимеризации, обладают рядом ценных свойств. Исследование свойств многих полимеров, полученных на основе производных этилена, показало, что ни один из них не обладает всеми теми свойствами, какие предъявляет к этим продуктам промышленность, а именно: механическая прочность, прозрачность, стабильность и т. п. Попытка сочетать в едином полимере свойства, присущие разным полимерам, и привела к получению сополимеров путем проведения реакции полимеризации единым актом при наличии в реакционной смеси одновременно нескольких различных мономеров. Удачное разрешение некоторых задач при помощи таких сополимеров (полихлорвинилацетат для производства граммофонных пластинок) также способствовало увеличению интереса к этим новым видам синтетических смол.

Таким образом, диапазон синтетических продуктов расширяется на основе производных этилена, обещая на этом пути ряд новых и интересных продуктов.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Вопросы, связанные с выяснением структуры и строения молекул высокомолекулярных соединений, за последние годы приобрели особый интерес. Так, примененный Штаудингером комплексный метод исследования высокомолекулярных веществ дал возможность сделать некото-

рые выводы об их строении. На основании этих исследований Штаудингером<sup>1</sup> введена новая классификация макромолекул, разделяющая их по структуре.

1. Макромолекулы шарообразные, растворы которых подчинены закону Эйнштейна; вязкость растворов одинаковой концентрации этих продуктов не зависит от величины, а следовательно и от числа растворенных молекул. Типичным представителем подобного рода веществ являются белки.

2. Макромолекулы, строго вытянутые по одной из осей нитевидной структуры; к ним относятся все естественные волокнистые вещества и некоторые низкомолекулярные продукты конденсации.

Эти макромолекулы подчинены эмпирическому закону вязкости, установленному Штаудингером: отношение удельной вязкости к концентрации пропорционально молекулярному весу.

3. Макромолекулы, имеющие разветвленную структуру. Такое строение макромолекул Штаудингер приписывает полистиролу и крахмалу. В данном случае закон вязкости Штаудингера не может быть применен для определения величины молекулярного веса, также он дает возможность определить только длину молекулы по одной из осей без учета ответвленных цепей. Осмотический метод, как известно, дает возможность определить действительный молекулярный вес, поэтому сопоставление результатов определений вискозиметрического и осмотического методов может характеризовать степень разветвленности.

4. И, наконец, макромолекулы неизвестной структуры. Эти последние характерны для остальных синтетических полимерных соединений производных этилена. Наличие разветвленных цепей возможно в результате каких-либо побочных процессов при реакции цепеобразования. Ввиду того что наличие ответвлений до сих пор еще экспериментально не доказано, можно предполагать, что молекулы этих веществ согнуты или скручены в растворах. При этом нужно думать, что чем длиннее их цепи, тем большую деформацию претерпевают они и тем больше расхождение в показаниях вискозиметрического определения молекулярного веса от осмотического. Величина отклонения может указывать на количество витков спиралевидной молекулы или на количество изгибов изогнутой молекулы.

Для установления структуры высокомолекулярных веществ, как видно, применение двух вышеприведенных методов определения молекулярного веса еще не достаточно. Необходимо там, где это возможно, определять молекулярный вес по конечным группам или вводить дополнительные радикалы для связывания наиболее реакционноспособных групп полимеризуемого вещества, ограждая его от всевозможных побочных процессов, могущих привести к различного рода нарушениям нитевидной вытянутой структуры полимера.

Если и в этих случаях будет наблюдаться расхождение вискозиметрических определений от осмотических, то более вероятным становится предположение о скрученности или изогнутости исследуемой нитевидной макромолекулы.

Для каждого исследуемого высокомолекулярного вещества в зависимости от химической структуры его мономера можно применять ту или иную методику химического исследования. Только при сопоставлении полученных результатов с результатами, определяемыми физическими методами, можно делать какие-либо выводы о форме и структуре данной молекулы. Приведенные нами ниже результаты исследования Штаудингером ряда высокомолекулярных синтетических продуктов полностью подтверждают это положение.

В 1939 г. Штаудингером и его сотрудниками было произведено комплексное исследование тщательно фракционированного полихлорвинила. Для каждой фракции было произведено определение молекулярного веса вискозиметрическим методом<sup>2</sup>. Результаты определений характеризовали нарастание степени полимеризации от 100 до 300 и молекулярный вес от 6000 до 18 000 для ряда фракций. Так как растворы полихлорвинила по своим свойствам не могут быть причислены к гемиколлоидным, то результаты вискозиметрических определений были проверены осмотическим методом; в результате было выяснено, что молекулярные веса, определенные вискозиметрическим методом в 3—5 раз, в случае применения тетрагидрофурана как растворителя, и в 5—8 раз в случае диоксана, меньше, чем молекулярные веса, найденные осмотическим методом, причем было замечено, что чем выше фракция, тем расхождение в результатах определений больше.

Химическое исследование полихлорвиниловых смол показало, что наличие в них хлора меньше теоретически необходимого на 0,5—1%. По недостатку содержания хлора можно вычислить, что на каждые 50—100 хлорвиниловых молекул одна молекула входит в реакцию цепеобразования с выделением хлора. Это дает основание предположить, что макромолекулы полихлорвиниловой смолы принадлежат к группе разветвленных молекул, причем разветвления исходят от мест отщепленного хлора. Чем больше молекула, тем больше количество отщепленного хлора в ней, тем, следовательно, больше разветвлений и тем сильнее отклонение результатов вискозиметрического определения молекулярного веса от осмотического.

Однако Штаудингер отнюдь не считает, что одного химического исследования, проведенного им, достаточно для категорического заключения о наличии разветвлений структуры молекулы полихлорвиниловой смолы. Есть ряд оснований предполагать, что молекула полихлорвиниловой смолы спиралевидна, причем количество витков ее тем больше, чем она длиннее. Необходим другой дополнительный метод химического исследования этого вещества, который при сопоставлении с полученными результатами дал бы возможность окончательно установить структуру полихлорвиниловой смолы.

При исследовании высокомолекулярных веществ производных винила<sup>3</sup> Штаудингер прежде всего считал необходимым доказать макромолекулярную структуру их. Для этого, в частности, им было произведено полимерно-аналогичное превращение поливинилацетата в поливиниловый спирт и затем снова в поливинилацетат. Штаудингер считал, что в том случае, когда связь между мономерами осуществляется за счет сил главных валентностей, то такое глубокое химическое воздействие может протекать без разрыва цепей, т. е. изменения внутренней структуры вещества. В случае же наличия мицеллярных связей вторично полученный поливинилацетат уже не может иметь те показатели, что и исходный, так как его мицелла не может остаться равной мицелле исходного поливинилацетата, так как силы ассоциации могут измениться и вызвать изменение структуры вещества. После установления макромолекулярной структуры исследуемого вещества для определения его молекулярного веса вискозиметрический и осмотический методы вполне допустимы. Штаудингер провел большую работу по исследованию поливинилацетата. Полимеризация винилацетата производилась им без катализатора. Полимер был фракционирован дробным осаждением из раствора, и для каждой фракции было произведено определение молекулярного веса осмотическим методом. Кроме того, для каждой фракции было найдено отношение  $\eta^{sp}/c$  и вычислена константа  $K_m$  по данным обоих методов. Затем каждая фракция была обработана в растворе диоксана спиртовой щелочью при полном отсутствии кислорода воздуха.

Для полученных фракций половинилового спирта также определялся осмотическим методом молекулярный вес, находилось отношение  $\eta_{уд}/c$  и вычислялась константа  $K_m$ .

Действуя на фракции поливинилового спирта уксусным ангидридом в пиридине в течение 20 дней при 60°, Штаудингер сперва перевел фракции поливинилового спирта в соответствующие фракции поливинилацетата.

Регенерированный поливинилацетат исследовался по той же схеме. Полученные данные сведены в табл. 1 и 2.

ТАБЛИЦА 1

№ фракций	Исходный поливинилацетат		Поливиниловый спирт		Регенерированный поливинилацетат	
	$\eta_{уд}/c$	средняя степень полимеризации	$\eta_{уд}/c$	средняя степень полимеризации	$\eta_{уд}/c$	средняя степень полимеризации
1	0,076	1870	0,095	1175	0,080	2100
2	0,061	1450	0,083	1450	0,068	1650
3	0,045	870	0,062	910	—	—

$K_m$ , вычисленная для поливинилацетата, равна  $0,185 \cdot 10^{-4}$  и для поливинилового спирта равна  $2 \cdot 10^{-4}$ . Все эти данные свидетельствуют, во-первых, о том, что строение данных поливиниловых производных — молекулярное и, следовательно, молекулярный вес, определенный осмотическим методом, является для них основным показателем. Во-вторых,

ТАБЛИЦА 2  
Зависимость  $K_m$  от средней степени полимеризации

Поливинилацетат		Поливиниловый спирт	
средняя степень полимеризации	$K_m \cdot 10^{-4}$	средняя степень полимеризации	$K_m \cdot 10^{-4}$
7400	0,25	1750	0,54
3650	0,26	1450	0,57
2100	0,36	910	0,68
1660	0,41	—	—
870	0,52	—	—

«константа»  $K_m$  не постоянна, а изменяется более или менее равномерно от фракции к фракции, причем величина ее в 4—5 раз меньше вычисленной для низкомолекулярных гомологов данного ряда.

Сопоставление результатов осмотического и вискозиметрического определения молекулярных весов было произведено также в случае полистирола и полиметилметакрилата, приведшее к аналогичным результатам.

Рассматривая полученные результаты, естественно было предположить, что в процессе полимеризации происходят какие-то побочные реакции, которые вызывают разветвление цепей и этим предопределяют

показания вискозиметрического метода определения молекулярного веса, не совпадающие с определением молекулярного веса, найденного осмотическим методом. Предполагая, что только незначительная часть молекул мономера вступает в побочную реакцию, можно считать, что чем ниже фракция по длине молекул, тем больше будет сказываться эффект разветвления и тем больше будет отклонение  $K_m$  от истинной величины, и, наоборот, чем молекула длиннее, тем ничтожней становится отношение ее ширины к длине, тем меньше отклонение  $K_m$ . Побочные реакции могут быть вызваны как миграцией водорода, так и его отщеплением; в частности, проверяя правильность вышеприведенных предположений. Штаудингер исследовал полиметилметакрилат,  $\alpha$ -водород которого связан, как известно, с метильной группой, предупреждая этим возникновение побочных процессов при реакции цепобразования.

Сопоставляя данные осмотических и вискозиметрических исследований, сведенных в таблицы (3 и 4), мы видим значительное расхождение

ТАБЛИЦА 3

№ фракций	В ацетоне		В хлороформе	
	Средняя степень полимеризации			
	осмотический метод	вискозиметри- ческий метод	осмотический метод	вискозиметри- ческий метод
1	2600	250	2500	600
2	1580	200	1580	400
3	1540	190	1540	420
4	1130	200	1140	390
5	770	160	770	320
6	640	130	640	260
7	540	120	540	120
8	250	70	250	125

в показаниях осмотического и вискозиметрического методов определения молекулярного веса.

ТАБЛИЦА 4

*Зависимость между средней степенью полимеризации и  $K_m$  для полиметилметакрилата (в растворе хлороформа)*

Средняя степень полимеризации	$K_m \cdot 10^{-4}$
2500	0,5
1580	0,55
1540	0,58
1440	0,63
1140	0,73
770	0,99
540	0,92
250	1,10

Так как в данном случае побочные реакции мало вероятны, то больше основания предположить, что молекулы полиметилметакрилата

в растворах скручены в виде спиралей. Это же предположение можно распространить и на другие винильные производные. Такое предположение, не исключая теории разветвлений, имеет тенденцию отстаивать теорию скрученных макромолекул.

Против теории разветвленности молекул для большинства производных винила говорит также тот факт, что величины молекулярных весов, вычисленные осмотически, зависят лишь от длины молекулы, а не от способа получения, в то время как для полистирола  $K_m$  различных фракций одного и того же полимера почти не отличаются друг от друга, т. е. степень разветвленности остается как бы без изменения.

Определяемые молекулярные веса полимерных винильных соединений вискозиметрическим и осмотическим методами имеют, конечно, большое теоретическое значение, но для практических (технических) целей мало приемлемы как вследствие трудности их осуществления (особенно тщательного), так и наличия тех расхождений, какие обычно обнаруживаются в показаниях молекулярных весов в результате этих определений. Однако для технических целей весьма важно иметь какой-нибудь быстрый и легко осваиваемый метод определения среднего молекулярного веса. Штаудингер предлагает создать на основании комплексного исследования кривые зависимости  $\eta_{sp}/c$  и  $K_m$  для различного рода полимеров. В таком случае заводские лаборатории должны лишь вискозиметрически определить величину отношения  $\eta/c$  и, отыскав на кривой величину  $K_m$  для данного отношения, вычислить молекулярный вес.

#### ПОЛИМЕРЫ ЭТИЛЕНА

Полиэтиленовые (политеновые) соединения, представляющие собой термопластическую белую полупрозрачную массу, находят широкое применение в электрокабельной промышленности, в частности как изоляционный материал для высококачественных кабелей.

Получение продуктов полимеризации этилена до последнего времени считалось делом безнадежным, так как в обычных условиях реакция полимеризации не приводила к положительным результатам, другие же условия проведения этой реакции не были найдены. В связи с успехами в области применения сверхвысоких давлений выяснилось, что некоторые реакции, считавшиеся ранее неосуществимыми, стали возможными в условиях сверхвысоких давлений. В связи с этим создались благоприятные условия для осуществления реакции полимеризации этилена под высоким давлением. Правда, эти работы продвигались очень медленно, но основная причина медленного развития исследовательских работ по этому вопросу находилась в связи с особой сложностью аппаратного оформления опытов для проведения реакции при сверхвысоких давлениях, где требуется тщательная герметизация и прочность аппаратуры. Первоначальные опыты Старча<sup>4</sup> по полимеризации этилена при температуре 374° и давлении 142 мм рт. ст. показали возможность такой полимеризации. Старчем были получены тетрамер, пентамер и незначительное количество более высокомолекулярных продуктов полимеризации этилена. В дальнейшем Динцес<sup>5</sup>, применяя давление до 2900 атм. и температуру 180—280°, получил твердый полимер этилена. Так же работы английских исследователей, проводивших лабораторные опыты полимеризации этилена при повышенной температуре и давлении, привели к получению ими в 1936 г. небольшого количества стекловидной с молочным оттенком массы. Попытка повторения этих опытов в Англии в несколько увеличенном масштабе закончилась взрывом, вслед-

ствие чего все эти работы временно были оставлены и к ним вернулись снова только в 1939 г.

В 1939 г., изменив несколько условия проведения реакции полимеризации, лабораторные и полужаводские опыты были завершены успешно. К этому времени английская электрокабельная промышленность высоко оценила электроизоляционные свойства нового материала, что послужило импульсом к организации производства полиэтилена.

Новое производство вступило в строй в Англии в 1940 г. После получения первых тонн готового продукта и выяснения выдающихся диэлектрических свойств полиэтилена было приступлено к строительству новой установки более крупного масштаба. Укрупненная установка была пущена в производство в 1942 г.

В качестве исходного сырья для получения полиэтилена применяется этиловый спирт, который методом каталитической дегидратации превращается в этилен. В качестве катализатора применяется кокс, смоченный фосфорной кислотой. Дегидратация спирта производится при температуре  $\sim 350^\circ$ .

Полученный газообразный этилен после сушки от воды и освобождения от непревращенного спирта поступал на полимеризацию. После сжатия, сначала до 250 кг на 1 см<sup>2</sup> при помощи обычного газового компрессора, затем до 1000—1250 атм. при помощи гидравлического пресса-компрессора, этилен направляется в реактор, где при температуре  $\sim 200^\circ$  осуществляется его полимеризация. Полимер в виде молочно-белого продукта горячим выпускается в формы. Весь процесс до этой операции включительно осуществляется непрерывным методом. После застывания в формах блоки разрезаются на машине, дающей стружку, и в таком виде продукт упаковывается в мешки и отправляется на переработку.

### ПОЛИМЕРЫ ИЗОБУТИЛЕНА

Изобутилен, являющийся продуктом пиролиза и крекинга нефтяных продуктов, представляет значительный интерес в связи с возможностью на его основе получить продукты полимеризации — вязкие сиропы и эластичные твердые тела. В присутствии  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$  и других амфотерных галогенидов реакция полимеризации, протекая в соответствующих условиях температурного режима, приводит к получению каучукоподобного полимера, известного под названием вистанекса, или полиизобутена. Эти свойства изобутилена обеспечили ему широкое применение для производства продукта, известного под названием «бутилкаучука», представляющего собой сополимер изобутилена с небольшой добавкой дивинила или изопрена. Способ его изготовления разработан американской нефтяной фирмой Стандарт Ойл Девелопмент Ко<sup>5</sup>.

Так же на основе продуктов полимеризации изобутилена готовится «копанол» — продукт, нашедший в последнее время большое применение в изготовлении эластопластических материалов.

Реакцией полимеризации изобутилена интересовались давно. Еще Бутлеров<sup>7</sup> в своей работе отмечал, что при нагревании раствора этого олефина в 50%-ной серной кислоте при  $100^\circ$  образуется димер. При введении изобутилена в охлажденную смесь 5 ч. концентрированной серной кислоты и 1 ч. воды Бутлеров наблюдал образование триизобутилена<sup>8</sup>. С тех пор усилиями многих исследователей реакция полимеризации изобутилена была достаточно исследована, в результате чего уже в 1940 г. стали поступать первые сведения о выпуске продукта полимеризации изобутилена в виде бутилкаучука.

Отличительной особенностью бутилкаучука является наличие весьма малого количества двойных связей в полимере. По сравнению с натуральным каучуком (НК) число этих двойных связей меньше в 100 раз<sup>9</sup>. Благодаря этому бутилкаучук исключительно стоек к действию кислорода, озона, кислот; он не разрушается под действием сильных минеральных кислот — серной, азотной. В отличие от НК бутилкаучук не изменяется под действием солей меди, марганца, кобальта. Особенно интересным его свойством является морозоустойчивость. Он сохраняет свои упругие свойства при температуре  $-62^{\circ}$ <sup>10</sup>. В алифатических углеводородах он набухает, по отношению к бензолу — стоек<sup>11</sup>. Есть указания о высоком сопротивлении бутилкаучука утомляемости под действием многократных деформаций изгиба<sup>12</sup>. По своей разрывной прочности в «чистых», т. е. не наполненных сажей, вулканизатах бутилкаучук приближается к НК. Однако в типовых сажевых смесях бутилкаучук по своим основным физико-механическим показателям стоит ниже других видов каучуков.

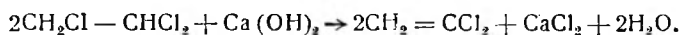
Название каучука	Сопротивление разрыву кг/см <sup>2</sup>	Модуль при 300% в кг/см <sup>2</sup>	Упругий отскок в %
Натуральный каучук . . . . .	187	102	43
Бутилкаучук . . . . .	170	32	12
Неопрен . . . . .	160	242	15
Тиокол . . . . .	105	155	15
Буна N . . . . .	46—72	151—162	18—40
Буна S . . . . .	23—35	56—84	87—48

Такие показатели, как модуль и упругие свойства, снижают качества бутилкаучука. Однако надо полагать, что дальнейшее улучшение технологии даст возможность поднять его основные физико-механические показатели и этим самым приблизить его по свойствам к НК.

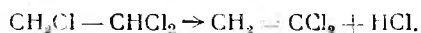
### ПОЛИМЕРЫ ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА

Винилиденхлорид  $\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$  (1,1-дихлорэтилен) известен давно. Однако научный интерес к нему проявился только в последние годы. Результатом усиленных научных работ последних лет явилось то, что в 1939 г. в промышленности пластмасс появился новый продукт, полученный на основе винилиденхлорида под названием «сарана».

Мономер винилиденхлорида — 1,1-дихлорэтилен — представляет бесцветную жидкость, его наиболее характерные свойства: молекулярный вес 96,95, температура кипения при 760 мм рт. ст.  $31,7^{\circ}$ , температура замерзания  $-122,1^{\circ}$ , удельный вес  $d_4^{20}$  1,2129;  $d_{25}^{25}$  1,2085; показатель преломления  $n_D^{20}$  1,4249. Лучшим способом получения этого соединения является взаимодействие 1,2-трихлорэтана с водной щелочью по реакции



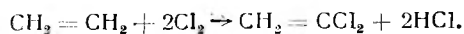
Винилиденхлорид может быть также получен пиролизом трихлорэтана по уравнению



Указанная реакция с точки зрения выхода винилиденхлорида является мало эффективной.



Высокотемпературное хлорирование этилена позволяет получить винилиденхлорид по уравнению



Способность винилиденхлорида к полимеризации наблюдалась Реньо<sup>14</sup>. По его наблюдениям винилиденхлорид полимеризуется на свету с образованием белого аморфного продукта, не растворимого во многих растворителях. Такого же рода наблюдения сделал Фейст<sup>15</sup> совместно с Штаудингером и Бруннером<sup>16</sup>.

В дальнейшем было установлено, что поливинилиденхлорид растворим в горячем тетрахлорэтано, декалине, тетралине. Растворение возможно и в других органических растворителях, но при температуре не ниже 100°. Это позволило осуществить дробную фракционировку полимеров винилиденхлорида и выделить полимеры с различными молекулярными весами.

Винилиденхлорид известен в виде трех изомеров: несимметричный  $\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$  и симметричный  $\text{CHCl} = \text{CHCl}$  в виде цис- и транс-изомеров. Из этих трех изомеров только первый является тем мономером, на основе которого получают полимеры винилиденхлорида, находящие промышленное применение, изомеры же цис- и транс- полимеризуются с трудом.

Полимеризация винилиденхлорида осуществляется в присутствии различных катализаторов<sup>17</sup> — органических и неорганических перекисей, металлоорганических соединений, органических карбонильных соединений, солей неорганических кислот и минеральных кислот. Наиболее часто применяющимся катализатором служит перекись бензоила в количествах 1,5—0,05%.

Полимеризация в присутствии перекиси бензоила протекает при температуре выше 30° с очень незначительным индукционным периодом. Термическая полимеризация винилиденхлорида без катализатора протекает очень медленно. Фотополимеризация протекает очень интенсивно как в присутствии, так и в отсутствие катализаторов. Свет с длиной волны менее 4500 Å вызывает полимеризацию при температуре —35°.

Продукты, полученные в виде полимеризата винилиденхлорида, имеют следующие характерные свойства:

Молекулярная формула —  $\text{CH}_2 - (\text{CCl}_2 - \text{CH}_2)_{n-1} - \text{CCl}_2 -$

Молекулярный вес от 10 000 до 100 000 и выше

Температура размягчения 185—200°

Температура разложения 210—225°

Удельный вес 1,875 при 30°

Показатель лучепреломления  $n_D^{20}$  1,63

Наиболее характерное свойство поливинилиденхлорида — его кристалличность — было замечено Фейстом. Эта же особенность поливинилиденхлорида была предметом изучения Натта и Ригамонти<sup>18</sup>, которые при помощи электронограмм нашли, что поливинилиденхлорид отличается высокой кристалличностью. Поливинилиденхлорид известен в трех следующих модификациях:

1. Кристаллическая. Это — нормальное состояние полимеризованного винилиденхлорида, дающего отчетливую рентгенограмму с частичным содержанием аморфного вещества. Твердый, вязкий продукт, сходный с обычными пластиками во многих отношениях.

2. Аморфная. При расплавлении полимера и быстром его охлаждении полимер переходит в аморфное состояние. При этом получается

мягкий, легко деформирующийся продукт. Каучукоподобен, способен к механической обработке и обнаруживает тенденцию к кристаллизации.

3. Ориентированный кристаллический продукт. Твердый, вязкий с характерной рентгенограммой, получаемой при пластичной деформации. Отличается необыкновенной гибкостью.

Макромолекулярное строение полимера определяется структурой цепи при угле валентной связи, равном  $120^\circ$ . Расстояние между двумя углеродными атомами равно 1,55 Å, период идентичности равен 4,67 Å. Степень полимеризации, определяемая вискозиметрическим и осмотическим методами, равна 100—1000. Коэффициент разветвления, определяемый методом Хоувинка<sup>19</sup>, дает  $n = 1$ . Очень малая величина, разветвления и склонность к кристаллизации являются существенным аргументом в пользу предположения, что цепи поливинилиденхлорида не разветвлены.

Аморфная модификация, нужно полагать, имеет цепи, расположенные пространственно беспорядочно и возможно скрученные.

Явление кристаллизации поливинилиденхлорида очень интересно и в отношении изменения физико-механических свойств полимера. Переход аморфной фазы в кристаллическую сопровождается развитием типичной для кристаллического вещества рентгенограммы; увеличивается твердость, плотность и сопротивление деформации, изменяются электрические свойства, понижается растворимость.

Винилиденхлорид и хлористый винил, полимеризуясь, образуют сополимер с температурой размягчения от 70 до  $180^\circ$ . В зависимости от условий совместной полимеризации можно получить мягкие, гибкие или твердые и жесткие продукты. Общие свойства продуктов сополимеризации (сарана) таковы:

Удельный вес 1,70	
Действие слабых кислот	} никакого
» » щелочей	
» сильных кислот	} темнеет
» » щелочей	
» $\text{NH}_4\text{OH}$ — не вполне устойчив	
Действие органических растворителей . . . . .	весьма стоек
Водопоглощение . . . . .	0,00%
Скорость горения . . . . .	не горит
Объемное сопротивление . . . . .	$10^{14}$ — $10^{16}$ ом/см
Диэлектрическая прочность . . . . .	500
» проницаемость . . . . .	4
Тангенс угла диэлектрических потерь . . . . .	0,03—0,08
Старение . . . . .	никакого
Механическая обрабатываемость . . . . .	хорошая

Саран пригоден для обработки по способу шприцгусса, прессования и литья под давлением. Выдающаяся хемотстойкость, высокая температура разложения и большая механическая прочность на разрыв обеспечивают сарану широкое применение в промышленности для изготовления таких изделий, как детали разбрызгивательных машин, клапаны, ковши для кислот, детали аппаратов в промышленности искусственного волокна, нити, ленты, фильтровальные ткани и т. п.

#### ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

Поливиниловый спирт обычно получается омылением поливинилацетатов. В зависимости от степени полимеризации исходного поливинилацетата полученные поливиниловые спирты могут быть как высоко-, так и низкомолекулярными. При превращении поливинилацетата в поливиниловый спирт наблюдаются случаи как окислений последнего кисло-

родом воздуха, так и непосредственного действия температуры и химических агентов, приводящих к некоторой деструкции исходных полимеров.

Несмотря на это, Штаудингеру<sup>20</sup> удалось произвести полимерно аналогичное превращение, т. е. превращение с сохранением длины цепи следующим способом: раствор поливинилацетата в диоксане вводится при перемешивании в спиртовой раствор щелочи. Количество щелочи берется в двойном размере от теоретического. Раствор тщательно ограждается от соприкосновения с воздухом. Поливиниловый спирт выпадает в виде набухшей массы. Совпадение отношения удельной вязкости к концентрации и молекулярных весов взятого поливинилацетата и полученного поливинилового спирта свидетельствует о полном сохранении длины цепей. Рентгенографические исследования последнего времени позволили установить полное совпадение периодов идентичности поливинилового спирта и полихлорвинила. Так, Галле и Гофман<sup>21</sup> получили четкую рентгенограмму для поливинилового спирта путем вытягивания его при соответствующих условиях. Они нашли период идентичности равным 2,57 Å. Правда, это значение несколько выше того, которое можно было бы ожидать, полагая, что макромолекула поливинилового спирта должна иметь плоскостную, зигзагообразную конфигурацию цепи. Что же касается увеличения периода идентичности на +0,07 по сравнению, в частности, с периодом идентичности для полихлорвинила, то его пытались объяснить увеличением валентного угла. Однако последние исследования Фуллера<sup>22</sup> показали, что период идентичности поливинилового спирта равен 2,52 Å. Таким образом, на основании последних работ можно утверждать, что периоды идентичности полихлорвинила и поливинилового спирта одинаковы.

Для технических целей поливиниловый спирт получают из поливинилацетата омылением последнего щелочью или кислотой<sup>23</sup>.

В первом случае 60 г КОН или 45 г NaOH и 500 г спирта смешивают с 80 г порошкообразного винилацетата. Омыление происходит в течение одного часа при комнатной температуре. Поливиниловый спирт выпадает в виде хлопьев, нитей или порошка. В том случае, когда винилацетат не может быть измельчен в порошок, применяют его спиртовой раствор.

Получение поливинилового спирта по кислотному методу: в кипящий раствор поливинилацетата пропускают хлористый водород или же нагревают поливинилацетат с небольшим количеством серной кислоты. Поливиниловый спирт осаждается спиртом в виде студня. Для осаждения поливинилового спирта в виде порошка рекомендуется вводить в раствор небольшое количество щелочи.

Поливиниловый спирт растворим в воде, в гликоле и глицерине; он известен под марками «Поливиол» и «Бинарол».

Поливиниловый спирт рекомендуется для применения в текстильной промышленности, так как при высыхании его растворов образуется пленка, обволакивающая нити, сообщая им гладкую поверхность и особенную прочность. После окончательной обработки слой поливинилового спирта смывается водой<sup>24</sup>.

Приготовление пленкообразующих растворов производится из поливинилового спирта при 50° в водном растворе боратов<sup>25</sup>.

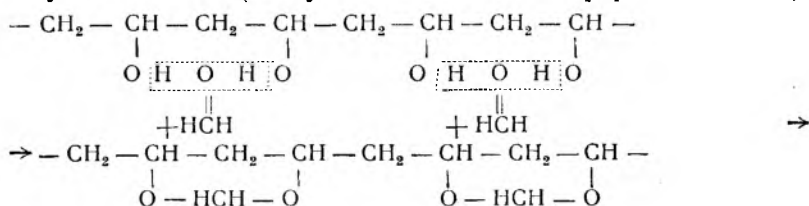
Изделия из поливинилового спирта получают введением 15—50% по весу смягчителя и в некоторых случаях небольшого количества крахмала, желатины или казеина. Смесь прессуют при 135—185°. Формование можно производить и на шприцуссе<sup>26</sup>.

В полиграфическом производстве «Поливиол» применяется для создания светочувствительных слоев.

В последнее время в связи с развитием эмульсионного метода полимеризации поливиниловый спирт нашел весьма важное применение как защитный коллоид для стабильных эмульсий. И, наконец, поливиниловый спирт является исходным продуктом для получения чрезвычайно интересных полимеров — поливинилацеталей.

#### ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛИ

Поливиниловый спирт с альдегидами образует полиацетали винилового спирта, которые, очевидно, займут одно из первых мест среди полимеризационных синтетических веществ. Реакция образования их протекает по следующей схеме (в случае конденсации с формальдегидом):



Аналогично реагируют и циклические дикетоны. Конденсация поливинилового спирта с альдегидами или кетонами происходит в присутствии уксусной кислоты как катализатора и некоторого количества воды<sup>27</sup>.

Поливинилацетали могут быть непосредственно получены из поливинилацетата омылением последнего и одновременным ацетализированием. Поливинилацетат растворяется в абсолютном метиловом спирте и омыляется действием хлористого водорода, после чего в реакционную смесь вводится альдегид или кетон. Реакционная смесь вследствие экзотермического характера реакции несколько нагревается и температура регулируется в пределах до 40°. Через 18 час. реакция ацетализирования заканчивается<sup>28</sup>.

Ацетализирование можно производить и смесью альдегидов, изменяя этим физические свойства поливинилацеталей. Особенно механически прочными являются полиацетали, имеющие значительное количество свободных гидроксильных групп. Свойства полиацеталей очень разнообразны и определяются как выбранным альдегидом, так и степенью ацетализирования. Поливинилацетали почти не изменяют своей вязкости при температуре 40°. Пластики на их основе прозрачны, бесцветны, стойки по отношению к свету, теплу, действию кислот и щелочей; они растворимы в спиртах, эфирах, ацетоне, хлорированных и ароматических углеводородах. Полиацетали термопластичны и могут формоваться на шприцгуссе при 270°. Деструкция полимеров начинается ~ 300°. Поливинилацетали хорошо смешиваются с наполнителями и смягчителями, причем чем меньше свободных гидроксильных групп в полиацетале и чем больше радикал введенного альдегида, тем большее количество смягчителя может быть применено<sup>29</sup>. В качестве смягчителя рекомендуется употреблять фталаты<sup>30</sup> и триэтиленгликоли<sup>31</sup>.

Смоли на основе поливинилового спирта и ацетальдегида известны под названием «Альвар». Они аналогичны поливинилацеталам, но обладают большей механической прочностью и более высокой точкой размягчения.

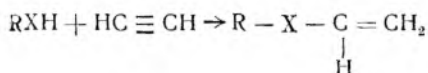
Заменой ацетальдегида формальдегидом достигается еще более высокая точка размягчения, большее сопротивление разрыву и понижение растворимости. Наибольшее распространение получил поливинилацеталь на основе бутиральдегида, так как этот пластик сочетает необычную адгезионную способность с абсолютной прозрачностью, тепло- и светостойкостью. Благодаря этому поливинилбутилацеталь используется

как одна из лучших прослоек в производстве небьющихся стекол. Стойкая, вязкая смола для промежуточного слоя в бесосколочных стеклах производится в настоящее время введением в поливиниловый спирт 64—78% бутиральдегидных групп или 39—58% пропиональдегидных, полимер пластифицируется триэтиленгликоль-2-этилбутиратом.

Непластифицированные смолы употребляются для ряда изделий, требующих высокой механической прочности. Поливинилформаль является лучшей проволоочной изоляцией, благодаря ее гибкости, диэлектрическим свойствам и абсолютной стойкости против действия масла и химических реагентов.

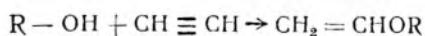
#### ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ ВИНИЛА

В последнее время в литературе появляются все чаще и чаще сообщения о различных непредельных соединениях, содержащих О и N, получающихся на основании реакции винилирования. Принцип этого метода состоит в следующем: ацетилен присоединяется в результате каталитической реакции к алкоголю, амину, карбоновой кислоте, тиоалкогюлю по следующей схеме:



В частности, техническим методом получения простых эфиров винила является действие ацетилена на спирты в присутствии едкой щелочи<sup>32</sup>. Метод этот был внедрен в производство И. Г. Фарбениндурии и в последние годы несколько в иных условиях был воспроизведен и у нас в Союзе в Институте органической химии Академии Наук СССР акад. А. Е. Фаворским и М. Ф. Шестаковым.

Реакция образования простых эфиров винила протекает по следующей схеме:



Реакция производится в автоклаве при температуре от 120—160°. Были получены и исследованы нами метиловый, этиловый, пропиловые, бутиловые, амиловые, октиловый и фениловый эфиры винила, дивинилгликолевый эфир, тривинилглицериновый и др.

Эфиры были подвергнуты действию кварцевой лампы, нагревания, солнечного света и различных катализаторов.

После семидневной радиации кварцевой лампой (110 В; 3,5 А) в 3/4" трубке на расстоянии 3" от источника света количество полученного полимера в случае нормального винилбутилового эфира составляло 61%, винилхлорэтилового 60% и винилфенилового лишь следы<sup>33</sup>.

Скорость термополимеризации при нагревании проб при температуре 130° приведена в следующей таблице<sup>34</sup>:

Наименование эфиров	Время образования в днях	% образования полимера
Виниловый . . . . .	60	46,5
Винилбутиловый . . . . .	60	26,0
Винилхлорэтиловый . . . . .	3	100
Винилфениловый . . . . .	90	1,6

Пробы различных эфиров винила в стеклянных и кварцевых трубках были подвергнуты действию солнечных лучей в течение года; ни в одном случае не было обнаружено наличия полимера. Чальмерсом была также определена скорость полимеризации простых виниловых эфиров

под действием 0,2% раствора иода в хлороформе. Полимеризация производилась при комнатной температуре, и результаты приведены в следующей таблице:

Наименование эфиров	Время образования	% об. азавания полимера
Винилэтиловый . . . . .	6 час.	88,3
Винилэтиловый . . . . .	24 »	100
Винилбутиловый . . . . .	24 »	100
Винилхлорэтиловый . . . . .	6 дней	27,7
Винилфениловый . . . . .	6 »	2,4

Полученные полимеры имели средневязкую консистенцию и янтарно-желтый цвет.

Некоторые константы полимеров виниловых эфиров приведены в следующей таблице:

Наименование эфиров	Коэффициент рефракции при $50^\circ \mu_D^{50}$	Диэлектрические свойства	
		при $50^\circ$	константа
Поливинилметилловый . . . . .	1,467	$1 \cdot 10^{-3}$	3,5
Поливинилэтиловый . . . . .	1,454	$2 \cdot 10^{-3}$	3,0
Поливинилизобутиловый . . . . .	1,452	$1 \cdot 10^{-3}$	2,2

В связи с освоением технического метода получения простых виниловых эфиров снова появились работы по полимеризации их. Так было найдено<sup>35</sup>, что при температурах от  $-10$  до  $-80^\circ$  в присутствии  $\text{BF}_3$  как катализатора образуются каучукоподобные полимеры, которые можно применять как изоляционные материалы, как клей и добавки. Полимеризация при более высоких температурах приводит к образованию чрезвычайно клейких, густовязких веществ.

Наряду с  $\text{BF}_3$  рекомендуется употребление  $\text{SO}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ <sup>36</sup>, урановых солей и перекиси бензоила<sup>37</sup>.

Проводя полимеризацию при комнатной температуре с очень небольшим количеством  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  и т. д., можно получить совершенно прозрачные и бесцветные полимеры от густовязкой до каучукоподобной консистенции. Применение большого количества катализатора приводит к чрезвычайно бурной реакции полимеризации и осмолению полимера. Вязкость полимеров ничтожно мало изменяется в интервалах температуры от  $-30$  до  $+150^\circ$ . Густовязкие полимеры хорошо растворимы в бензоле, эфире и ацетоне. Каучукоподобные вещества не растворимы в обычных растворителях. Полимеры, очевидно, найдут применение как добавки к машинным маслам и клеям<sup>38</sup>, а в производстве безосколочного стекла и каучука<sup>39</sup>.

Фирмой И. Г. Фарбениндустрн были получены также тиовинилэфирные полимеризаты, формирующиеся при помощи вальцевания и прессования или шприцгусса. Полимеризация производилась при нормальной температуре при нагревании до  $60-120^\circ$  и при облучении светом различных виниловых эфиров и в том числе одно- или многовалентных, алифатических, алифатически-ароматических, ароматических, гидроароматических и меркаптанов. Заслуживают внимания полимеры метилового эфира, которые в противоположность эфирам высших алкого-

лей хорошо растворимы в воде, но не растворимы в бензине и минеральных маслах <sup>49</sup>.

### ПОЛИВИНИЛКАРБАЗОЛ

Винилкарбазол получается тем же методом, что и простые эфиры винила из ацетилена и карбазола. Полимеризация винилкарбазола может быть осуществлена как непосредственным действием катализаторов, так и в водной эмульсии. В последнем случае в качестве катализатора рекомендуется применять  $K_2Cr_2O_7$  <sup>41</sup>. Наиболее часто применяются винилпиррол, винилиндол и винилнафтокарбазол.

Поливинилкарбазол растворим в бензоле, толуоле, ксилоле и хлорированных углеводородах, набухает в кетонах и не растворим в алифатических углеводородах, эфирах и спиртах.

Полимер отличается очень высокой температурой размягчения, достигающей  $150^\circ$ , и необычайной теплостойкостью. Деструкция наступает только после длительного нагревания выше  $300^\circ$ . В отличие от большинства полимеров поливинилкарбазол дает волокнистую рентгенограмму. Волокнистая структура особенно заметна в прессованных препаратах, причем механическая прочность изделий резко уменьшается в поперечном разрезе и по направлению волокон. Тщательным перемешиванием можно нарушить ориентацию их и добиться равнопрочных во всех направлениях изделий. Поливинилкарбазол может быть формован и на шприц-гусе, причем изделия известны под маркой «Лувикан». Так как температура размягчения поливинилкарбазола очень велика, необходимо нагревать форму до  $140^\circ$  для предупреждения чрезмерно быстрого застывания массы. В электротехнике «Лувикан» конкурирует с фенольными пластиками. Добавление поливинилкарбазола к изделиям из полистирола, имеющим точку размягчения  $65^\circ$ , повышает их теплостойкость.

Поливинилкарбазол хорошо смешивается с наполнителями (асбест, глина, тальк, графит, кварцевый песок) и с красителями. Наполнитель и краситель могут быть внесены как в готовый полимер, так и в период течения реакции полимеризации <sup>42</sup>.

### ПОЛИВИНИЛНАФТАЛИН

Полимеризация винилнафталина производится в водной эмульсии <sup>43</sup>. Оригинальные светящиеся изделия можно изготавливать из полимеризованного винилнафталина и винилтетрагидронафталина введением в полимеры светящихся веществ <sup>44</sup>.

### ПОЛИЭФИРЫ ИТАКОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Нагреванием при  $60-110^\circ$  сложных эфиров итаконовой кислоты,  $CH_2 = C - CH_2 - COOH$ , особенности диалкиловых эфиров, в течение

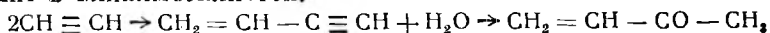


нескольких дней образуются стеклоподобные пластические массы с высоким показателем преломления. Полиэфиры легко смешиваются с наполнителями и красящими веществами <sup>45</sup>. Полиитаконовые эфиры могут быть применены как цементирующее средство в производстве ацетилцеллюлозного бесосколочного стекла <sup>46</sup>.

### ПОЛИВИНИЛКЕТОНЫ

Исходным веществом для получения винилметилкетона является винилацетилен, получаемый из ацетилена действием комплексных солей

меди. Винацетилен в присутствии сульфата ртути и серной кислоты переходит в винилметилкетон.



Метилвинилкетон отгоняется из реакционной смеси в присутствии уксусной кислоты, предупреждающей полимеризацию его во время перегонки.

Конденсацией метилвинилкетона с растворимыми в воде альдегидами в слабокислой среде и последующей обработкой щелочами удается получить слегка окрашенные, растворимые в воде смолы, годные для прессования<sup>47</sup>.

Литые изделия из метилвинилкетона могут быть получены постепенным заполнением формы мономером, по мере полимеризации предыдущего слоя. Отдельные слои могут быть различно окрашены<sup>48</sup>.

Бромирование метилвинилкетона при 10—15° в течение 4 час. образует тяжелое масло  $\alpha$ -бромвинилметилкетон, легко полимеризующийся при стоянии в твердую почти бесцветную массу<sup>49</sup>.

Полимеризованный в водной эмульсии фенилвинилкетон после прессовки напоминает полистирол и может быть применен для изготовления трубок, пленок, бесшкловочного стекла, граммофонных пластинок и т. д.

Для получения нерастворимых, термопластичных продуктов рекомендуется обрабатывать поливинилкетоны небольшим количеством щелочи, гидроокисями или пиридином.

#### КО-ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Проведением совместной полимеризации двух различных мономеров часто удается получить совершенно новые высокомолекулярные соединения; они представляют большой интерес с точки зрения структурного исследования и промышленного применения ввиду того, что физические свойства совместных полимеров могут быть по желанию изменены в зависимости от предъявляемых требований.

Совместная полимеризация может протекать по трем направлениям: в первом случае некоторые полимеры могут сочетаться в любых соотношениях, образуя полимеры различных свойств. Подобная полимеризация происходит в том случае, когда оба мономера способны к реакции полимеризации и общая цепь двух мономеров построена совершенно случайно в зависимости от количественных соотношений мономеров.

Во втором случае мономер обладает двумя полимеризационно-способными многократными связями, за счет чего происходит «сшивание» цепей полимера. Так как цепи последнего могут быть очень длинными, то достаточно небольшого количества «сшивателя», чтобы резко изменить свойства полимера. И, наконец, последний случай, когда в реакции полимеризации участвует вещество, не склонное к полимеризации, но способное полимеризоваться с другими легко полимеризующимися веществами. Так как неполимеризующееся вещество не может иметь в общей цепи макромолекулы два мономера, связанных друг с другом, а должно быть вкраплено в цепь полимеризующегося вещества, то очевидно, что количество первого должно иметь определенный предел.

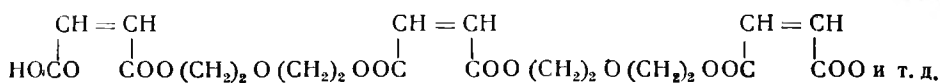
Все эти случаи наблюдаются и при проведении совместной полимеризации виниловых соединений.

Прекрасные сополимеры получены на основе совместной полимеризации винилхлорида и винацетата, известные под маркой «Винилит» или «Миполам»; они легче растворимы, чем чистый полихлорвинил, легче формуются и прессуются. Прессованные изделия обладают большой механической прочностью и твердостью, но меньшей теплоустойчивостью<sup>50</sup>. Наиболее удачным количественным соотношением мономеров является 87% винилхлорида и 13% винацетата.



Совершенно новый тип синтетических смол образуется на основе совместной полимеризации диэтиленгликольмалеатов с виниловыми производными, в частности, с винилацетатом<sup>51</sup>.

Малеиновый ангидрид и гликоль в результате реакции конденсации образуют соединение



Диэтиленгликольмалеат полимеризуется с винилацетатом в присутствии перекиси бензоила при комнатной температуре.

Конденсация и время реакции определяются количеством взятого катализатора. Ввиду того что диэтиленгликольмалеат менее активен в реакции полимеризации, чем винилацетат, необходимо избегать большого количества последнего для того, чтобы обеспечить преобладание реакции совместной полимеризации.

При совместной полимеризации диэтиленгликольмалеата со стиролом рекомендуются те же соотношения. Метилметакрилат может сочетаться с диэтиленгликольмалеатом в любых соотношениях.

Авторами в 1941 г. были произведены попытки сочетания винилацетата с простыми эфирами винила в присутствии перекиси бензоила. Опыты не привели к положительным результатам, однако те же эфиры хорошо сочетаются с метилметакрилатом, аллилметилметакрилатом и малеиновым ангидридом. Пока не удалось установить, к какому из вышеназванных типов совместной полимеризации надлежит отнести полученные вещества.

Влияние небольшого количества веществ, обладающих двумя полимеризационноспособными связями (дивинилбензол), было использовано в случае полистирола. Введение дивинилбензола в совместную полимеризацию со стиролом резко снижает растворимость полистирола.

Типичной совместной полимеризацией двух мономеров, из которых один не является полимерообразующим, представляет собой полимеризация малеинового ангидрида с винилацетатом<sup>52</sup>, хлорвинилом<sup>53</sup>, стиролом<sup>54</sup>. Аналогично малеиновому ангидриду реагируют такие вещества, как дихлорэтилен и трихлорэтилен.

Интересным является также совместная полимеризация винилацетатов с жирными маслами, дающая совершенно новый класс соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Staudinger, J. prakt. Chem. **156**, 11, 1940.
  2. Staudinger, Lieb. Ann. **541**, 1, 2; 1939.
  3. Staudinger, J. prakt. Chem. **155**, 10—12, 1940.
  4. Starch, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2598, 1935.
  5. Динцес, Успехи хим. **7**, 3, 1938.
  6. Fischer, Ind. Eng. Chem. **34**, 1382, 1942.
  7. Бутлеров, Lieb. Ann. **180**, 246, 1876; **189**, 48, 1887.
  8. Бутлеров, Ber., **12**, 1482, 1879.
  9. Lightbown, Rubb. Age, **V**, 51, 476, 1942.
  10. Thomas, Lightbown, Sparks, Ind. Eng. Chem. **32**, 10, 1283, 1940.
  11. Там же.
  12. Drogin, Ind. Rubb. World **106**, 6, 561, 1942.
  13. R. Reinhardt, Ind. Eng. Chem. **35**, 422, 1943.
  14. V. Regnault, Ann. chim. phys. (2) **69**, 151, 1938.
  15. W. Feisst, Дисс. Фрейбургский ун-т, 1939.
  16. Staudinger, Brunnes, Feisst, Helv. Chim. Acta **13**, 805, 1930.
  17. Ам. пат. 2160933-5, 1939; 2160939, 19, 39; 2206022, 1940.
  18. Natta, Rigamonti, Atti acad. Lincei **24**, 381, 1936.
  19. Houwink, Physikalische Eigenschaften u. Feinbau von Natur- und Kunstharzen, Leipzig, Akad. Verl., 1934.
  20. Staudinger, J. prakt. Chem. **157**, 19, 1940.
  21. Halle, Hoffman, Naturwiss. **23**, 770, 1935.
  22. Fuller, Chem. Rev. **26**, 2, 1940.
  23. Staudinger, Frey, Starck, Ber. **60**, 1782, 1927.
  24. Герм. пат. 606081.
  25. S. 309418, 11/10, 1932.
  26. Франц. пат. 825552, 7/3, 1933.
  27. Англ. пат. 817339, 1/9, 1937.
  28. Англ. пат. 499184, 16/2, 1939.
  29. Houwink, Chemie u. Technologie d. Kunststoffe **5**, 350, 1939.
  30. Англ. пат. 802500, 2/3, 1936.
  31. H. Bunn, Modern Plast, **17**, 5, 52, 1940.
  32. Герм. пат. 338281, I. G. 1921.
  33. Chalmers, Can. J. Res. **7**, 472, 1932.
  34. Там же.
  35. С. **1936**, 1, 3029.
  36. С. **1936**, 1, 3411.
  37. С. **1936**, 1, 1929.
  38. Бельг. пат. 418238, 2/11, 1936.
  39. Австр. пат. 128100, 10/1, 1939.
  40. Kollen, Kunststoffe **30**, 8, 1940.
  41. Англ. пат. 47598, 4/6, 1937.
  42. Ам. пат. 2128100.
  43. Ам. пат. 2005952.
  44. Англ. пат. 400068.
  45. Англ. пат. 264550.
  46. Англ. пат. 254668.
  47. Англ. пат. 478890, 24/2, 1938.
  48. Ам. пат. 2063315, 8/12, 1936.
  49. Ам. пат. 2173066, 12/9, 1939.
  50. Houwink, Chem. u. Technol. d. Kunststoffe, 1939.
  51. J. Rust, Ind. Eng. Chem. **32**, 64, 1940.
  52. Ам. пат. 2188272, 31/12, 1936.
  53. Ам. пат. 2187817, 5/12, 1936.
  54. Франц. пат. 82435, 18/2, 1938.
-

## ИЗ ИСТОРИИ ХИМИИ

### ВЛИЯНИЕ РАБОТ КАЗАНСКОЙ ШКОЛЫ ХИМИКОВ НА РАЗВИТИЕ МИРОВОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

А. Е. Арбузов \*

Пять лет назад мне выпала высокая честь говорить на торжественном заседании по случаю 135-летнего юбилея Казанского государственного университета им. В. И. Ульянова-Ленина о Казанской школе химиков. Ныне мы вновь торжественно празднуем 140-летие существования нашего университета, и на меня вновь возложена почетная обязанность произнести юбилейную речь.

Мне хочется показать вам, какую долю ценностей в сокровищницу науки и техники вложила Казанская школа химиков и особенно какое влияние оказала Казанская школа химиков на развитие химической промышленности, плодами которой мы, сами того не зная и часто не подозревая, пользуемся, можно сказать, каждый день. Мне представляется чрезвычайно интересным показать значение Казанской школы химиков в этом направлении также потому, что химия и химическая промышленность играют в современной войне исключительно важную роль и доля участия научных завоеваний Казанской школы химиков, как видно будет, не малая.

Чисто научное значение работ Казанской школы химиков отчасти уже освещено как в специальных химических журналах, так и на страницах ежедневной прессы и в настоящее время признано химиками всего мира. Неизмеримо хуже обстоит дело с выяснением вопроса о той роли, какую сыграли успехи Казанской школы химиков в развитии как отечественной, так и мировой химической промышленности. В этом направлении, можно сказать, не сделано ничего. В дореволюционное время такими вопросами не интересовались совершенно не только потому, что в царской России химическая промышленность была развита чрезвычайно слабо, но и потому, что для проникновения в промышленность многих фундаментальных научных открытий Казанской школы химиков еще не пришло время.

После Октябрьской революции и особенно ко времени начала Великой мировой войны положение в этом направлении резко изменилось, и многие научные открытия, десятки лет лежавшие под спудом, и в том числе открытия русских химиков, и особенно открытия химиков Казанской школы, пробили дорогу в промышленность и дали богатые плоды. Именно к этому времени в ряде специальных отраслей химической промышленности наблюдаются огромные сдвиги и наступление периода бурного развития. Особенно это касается таких отраслей химической промышленности, которые так или иначе связаны с проблемой войны. В период до первой мировой войны химическая промышленность, в том числе промышленность взрывчатых веществ, базировалась почти исключительно на продуктах сухой перегонки каменного угля или иначе каменноугольного дегтя. Из продуктов так называемого жирного ряда фигурировали главным образом продукты сухой перегонки дерева — уксусная кислота, метиловый или древесный спирт и ацетон; из продук-

\* Речь акад. А. Е. Арбузова на заседании, посвященном 140-летию Казанского государственного университета им. В. И. Ульянова-Ленина, 15 мая 1945 г.

тов животного, а также растительного происхождения большое значение и до сего времени имеет глицерин, идущий на приготовление сильно взрывчатого вещества — нитроглицерина. Важное место занимает также винный спирт как продукт брожения некоторых сахаристых веществ.

Начиная с конца 20-х годов, мы наблюдаем картину мощного развития химической промышленности под общим наименованием промышленности «некаменноугольного происхождения». Еще в 1924 г. общий тоннаж всех продуктов каменноугольного происхождения, или, точнее, ароматического ряда, превосходил тоннаж продуктов «некаменноугольного происхождения» или иначе продуктов жирного ряда. А в 1937 г., т. е. через 14 лет, тоннаж продуктов «некаменноугольного происхождения», или тоннаж продуктов «органического синтеза», превышал продукцию каменноугольного происхождения почти в 5 раз и выражался колоссальной цифрой в 2,5 млрд. английских фунтов, иначе около 9 млн. тонн продукции. В этом отношении чрезвычайно показательно развитие производства искусственного шелка.

Перед началом первой мировой войны общая мировая продукция искусственного шелка выражалась цифрой 11 тыс. тонн, а к 1937 г. эта продукция достигла колоссальной цифры в 350 тыс. тонн, увеличившись, таким образом, более чем в 30 раз. Такая поразительная прогрессия, между прочим, легко объясняется тем обстоятельством, что многие заводы искусственного шелка менее чем через 24 часа могут быть пущены на изготовление взрывчатых веществ. Особо быстрое развитие промышленности искусственного шелка наблюдалось для быстро вооружающейся Японии, когда ее продукция с 8 тыс. тонн в 1929 г. к 1934 г. достигла огромной цифры в 60 тыс. тонн. Производство так называемого ацетатного шелка в США с 200 тыс. английских фунтов в 1931 г. поднялось к 1935 г. за четыре года в 55 раз.

Еще большие сдвиги имеют место в развитии промышленности моторных топлив, качество которых теперь принято выражать так называемым «октановым числом». Эти сдвиги продукции и качества моторного топлива происходили в США с такой быстротой, что получили чрезвычайно характерное название «октановых скачков». Если в 1922 г. октановое число среднего торгового образца бензина выражалось цифрой 41, то к 1938 г. октановое число средних автобензинов поднялось до 82. В 1939 г. военная авиация Америки перешла на бензин с октановым числом 100, а часть военной авиации перешла в 1940 г. на бензины с октановым числом 116—125.

Разрешите мне привести еще один чрезвычайно характерный пример необычайно быстрого роста некоторых специальных отраслей химической промышленности последних лет. Я остановлю ваше внимание на развитии промышленности синтетического каучука в США. До первой мировой войны мировое потребление натурального каучука выражалось круглой цифрой в 1 млн. тонн в год. Из этого миллиона тонн Америка потребляла ежегодно 600 тыс. тонн, т. е. 60% мирового производства. В то же время производство искусственного каучука до 1941 г. в Америке выражалось ничтожной цифрой — около 2 тыс. тонн в год. В 1942 г. Америка рассчитывала получить 4 тыс. тонн синтетического каучука. В 1944 г. мы видим грандиозный скачок, когда Америка выработала план получения синтетического каучука всех видов и разновидностей, выражающийся колоссальной цифрой в 600 тыс. тонн, а в 1945 г. в Америке будет получено 1 млн. тонн синтетических каучуков. Я надеюсь показать вам, что и в этом необычайном развитии химической промышленности работы Казанской школы химиков играли важную роль.

Выше я сказал, что в последние два десятилетия особенно бурное развитие наблюдается в тех отраслях химической промышленности, которые связаны с вопросами войны. Было бы, однако, совершенно непра-

вильно и даже ошибочно думать, что быстрые темпы и сдвиги в развитии химической промышленности определяются только соображениями военного характера. Огромную и главную роль в быстром развитии некоторых отраслей химической промышленности играют принципиально новые технологические методы и приемы последних лет, методы, которые позволили осуществить в промышленных масштабах ряд таких реакций и операций, которые 20—30 лет назад казались совершенно неосуществимыми.

В качестве примеров таких новых методов и приемов, модернизированных, а во многих случаях революционизировавших химическую промышленность, можно назвать методы так называемого глубокого охлаждения. Современная промышленная химическая техника совершенно свободно оперирует с температурами, близкими к температуре жидкого воздуха и даже жидкого водорода, т. е. до температуры — 250°. Методы глубокого охлаждения, переводя газообразные органические и неорганические вещества в жидкости, позволяют, таким образом, на некоторой стадии заводского процесса оперировать с газами как с настоящими жидкостями, что, в свою очередь, с большой легкостью и, надо прибавить, экономичностью позволяет осуществлять операции разделения, отделения и очищения иногда чрезвычайно сложных газообразных смесей. Очищенные отдельные компоненты газовой смеси применяются затем для осуществления тех или иных химических превращений.

С другой стороны, современная химическая техника и технология часто оперируют с реакциями, протекающими при высоких температурах и высоких давлениях. Еще сравнительно недавно заводской аппарат, работающий при температуре 150—200° и давлении в несколько десятков атмосфер, считался сложной заводской установкой. В настоящее время в органической и неорганической химической промышленности в большом ходу реакции, протекающие при температурах 400, 500, 600° и выше, а аппараты в несколько сот, а иногда и тысячу атмосфер давления не представляют особых трудностей для их эксплуатации.

Катализ, этот могучий, но, несмотря на тысячи работ, все еще мало понятный фактор, изменяющий как направление, так и, особенно, скорость химических реакций, в практическом отношении все более широко и с поразительным успехом применяется в различных областях неорганической и, особенно, органической химической промышленности.

Все это кратко изложенное мной положение современного состояния химической промышленности дает мне повод затронуть, хотя бы в самых общих чертах, в высшей степени интересный и пока еще мало освещенный с научной точки зрения вопрос о процессе проникновения научных открытий в практику. Я хотел бы с большой осторожностью коснуться этого сложного и деликатного вопроса также и потому, что даже краткое рассмотрение его поможет нам уяснить причины того на первый взгляд поразительного явления, когда многие выдающиеся открытия химиков Казанской школы в течение десятков лет оставались в области теории и не могли быть перенесены в промышленность. Если представить себе этот вопрос несколько в схематическом виде, то мы можем остановиться на двух крайних случаях. Первый случай, когда данное научное открытие быстро и без особых затруднений переносится в практику, в промышленность. Второй случай, когда научное открытие, несмотря на его высокий теоретический интерес, продолжительное время не находит себе применения на практике. Можно заметить, что случаи второго рода относительно чаще встречаются, чем случаи первого рода. Очевидно, для того чтобы данное научное открытие могло дать быстрые практические результаты, необходимо наличие многих благоприятных условий для его реализации и в том числе наличие очень важных условий, а именно, чтобы уровень техники и технических возможно-

стей соответствовал требованиям нового открытия. Такие, как уже сказано, более редкие случаи все же встречаются в истории химии и химической промышленности.

Такова, например, известная реакция гидрирования непредельных соединений водородом в присутствии мелкораздробленного никеля, открытая в 1897 г. французскими учеными Сандереном и Сабатье. Эта реакция Сандерена и Сабатье была перенесена в промышленность и использована с выдающимся успехом для гидрогенизации жиров, опередив чисто лабораторное применение вновь открытой реакции.

С другой стороны, можно было бы привести большое число важнейших химических открытий, которые в течение многих десятков лет не могли быть перенесены в промышленность. Такова, например, реакция получения искусственных глицеридов и жиров, осуществленная знаменитым французским ученым М. Бертло еще в 1854 г. Такова реакция получения ацетиленов из карбида кальция, открытая немецким ученым Ф. Велером в 1863 г. и получившая широчайшее применение в промышленности лишь после изобретения в 1897 г. французским ученым Муассаном электрической печи. Примеры подобного рода можно было бы продолжить. Разумеется, между приведенными крайними случаями существует сколько угодно случаев промежуточного характера.

Теперь после всего сказанного мне необходимо остановиться на вопросе, имеющем ближайшее отношение к теме моей речи,— это вопрос, кого из русских химиков мы должны отнести к Казанской школе химиков. Наперед должен оговориться, что я не буду останавливаться на биографических данных и научных трудах многих знаменитых химиков Казанского университета и Казанской школы. Обо всем этом я говорил в моей предыдущей юбилейной речи «Казанская школа химиков», произнесенной на торжественном заседании Совета Казанского университета в 1939 г. по случаю 135-летия его существования.

Начало мировой известности Казанского университета как химического центра было положено выдающимися открытиями питомца нашего университета, профессора, впоследствии академика, Н. Н. Зинина. Но по всей справедливости следует признать, что основание знаменитой Казанской школы химиков было положено трудами и научно-педагогической деятельностью также питомца Казанского университета, гениального ученика Н. Н. Зинина, профессора Казанского университета, впоследствии академика А. М. Бутлерова. В дальнейшем необычайного успеха и необычайного размаха Казанская школа химиков достигла в лице многочисленных учеников А. М. Бутлерова. Поэтому к Казанской, или Бутлеровской, школе химиков я отношу не только всех непосредственных учеников Бутлерова по Казанскому университету, но и всех учеников его, независимо от того, где они работали, а также и следующего поколения химиков Бутлеровского направления. Я это считаю не только возможным, но и необходимым сделать потому, что все важнейшее как в теоретическом, так и в методическом отношении было сделано А. М. Бутлеровым в Казанский период его деятельности.

Мысль о том, что именно в Казани, в Казанском университете, в результате выдающейся научной и научно-педагогической деятельности А. М. Бутлерова возникла Казанская, или иначе Бутлеровская, школа химиков, впервые высказал Д. И. Менделеев в своем представлении на занятие Бутлеровым кафедры органической химии Петербургского университета. В этом представлении в 1868 г. Д. И. Менделеев писал:

«А. М. Бутлеров — один из замечательнейших русских ученых. Он русский и по ученому образованию и по оригинальности трудов. Ученик знаменитого нашего академика Н. Н. Зинина, он сделался химиком не в чужих краях, а в Казани, где и продолжает развивать самостоятельную химическую школу. Направление ученых трудов А. М. не состав-

ляет продолжения или развития идей его предшественников, но принадлежит ему самому. В химии существует Бутлеровская школа, Бутлеровское направление».

К этой замечательной по яркости характеристике А. М. Бутлерова и Бутлеровской школы можно только еще раз прибавить, что действительно все важнейшие как в теоретическом, так и в методическом экспериментальном отношении было сделано А. М. Бутлеровым в Казанский период его деятельности. В Петербургский период сам А. М. Бутлеров продолжал развивать свои казанские работы. Да и по кругу тех вопросов, которые разрабатывались в Петербурге А. М. Бутлеровым и его учениками, они были настолько близки работам Казанского периода, что нередко не было возможности отличить их друг от друга.

Разрешите теперь перейти к основной части моей речи — к демонстрированию на конкретных примерах влияния работ Казанской школы химиков на развитие мировой химической промышленности. Вследствие обширности материала я, разумеется, не буду в состоянии представить его во всей полноте. Я вынужден ограничиться наиболее яркими и, как мне кажется, наиболее показательными примерами такого влияния.

Как я уже имел случай указать, своей известностью как первоклассного научного химического центра Казанская химическая лаборатория и Казанский университет обязаны блестящим открытиям тогда еще молодого профессора по кафедре химической технологии Н. Н. Зинина. В 1842 г. Н. Н. Зининым был открыт метод превращения ароматических нитросоединений в аминсоединения. В октябре 1842 г. в «Известиях Петербургской Академии Наук» появилась работа Н. Н. Зинина под заглавием «Beschreibung einiger neuen organischen Basen dargestellt durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Verbindungen der Kohlenwasserstoffe mit Untersalpetersäure» (в переводе: «Описание некоторых новых органических оснований, полученных действием сероводорода на соединения углеводородов с азотноватой кислотой»).

В числе первых соединений, синтезированных Н. Н. Зининым, вновь открытым методом был получен анилин, известный до того времени как продукт, получающийся путем сложной химической переработки природной краски индиго. Н. Н. Зинин очень скоро понял все огромное значение открытой им реакции и распространил свои исследования на динитроароматические соединения. В 1844 г. Н. Н. Зинин публикует вторую статью, в которой сообщает о получении им в современных названиях нафтилендиамина и фенилендиамина. В следующем 1845 г. Н. Н. Зинин сообщил о получении им аминобензойной кислоты.

Таким образом, этими тремя работами Н. Н. Зинин показал общность открытой им реакции и с тех пор она вошла в историю химии и в повседневный лабораторный обиход под названием «реакция Зинина». Без всякого преувеличения можно сказать, что этими работами Н. Н. Зинина было положено начало развитию анилиноокрасочной промышленности. Однако прошло не менее 15 лет, прежде чем реакция Н. Н. Зинина могла быть осуществлена в промышленном масштабе. Только после того, как французским инженером и химиком Бешаном сероводород и сернистый аммоний, применявшиеся Н. Н. Зининым в качестве восстановителей, были заменены дешевой соляной кислотой и железными стружками, реакция Зинина стала доступной и экономически выгодной в заводских условиях. С тех пор и до настоящего времени бесчисленное множество раз в бесчисленных вариантах в химической анилиноокрасочной промышленности повторяется реакция Зинина. Если прибавить к сказанному, что от анилиноокрасочной промышленности очень скоро отделились: фармацевтическая промышленность, промышленность взрывчатых веществ, промышленность душистых веществ и что во всех этих дочерних химических производствах реакция Зинина так-

же занимает одно из центральных мест, то огромное значение открытия Н. Н. Зинина становится еще более очевидным.

А. В. Гофман, один из основателей и научный руководитель немецкой анилиноокрасочной промышленности, по случаю смерти Н. Н. Зинина в заседании немецкого химического общества 8 марта 1880 г. ярко охарактеризовал значение работ Н. Н. Зинина. Я приведу некоторые места из этой речи «Сегодня я должен сообщить собранию,— начал свою речь А. В. Гофман,— о кончине одного из славных старейших химиков, личности, которая имела значительное и продолжительное влияние на развитие органической химии». «Я позволю себе,— сказал далее Гофман,— напомнить только об одном открытии Зинина, составившем эпоху,— о превращении нитротел в анилины... «Щелочи, описанные Зининым под названием бензидама и нафталидама,— те вещества, которые играют ныне столь важную роль, как анилин и нафтиламин». «Тогда, конечно, продолжал Гофман, нельзя было предвидеть, какая огромная будущность предстояла изящному способу превращения, описанному в упомянутой статье. Никто не мог предугадать, как часто и с каким успехом этот важный процесс будет прилагаться к изучению бесконечных превращений органических веществ, никому и на ум не приходило, что новый способ получения анилинов сделается со временем основанием могущественной отрасли промышленности».

«Если бы Зинин,— сказал в заключение Гофман,— не сделал ничего более, кроме превращения нитробензола в анилин, то и тогда его имя осталось бы записанным золотыми буквами в истории химии». Трудно что-нибудь добавить к этим словам А. В. Гофмана.

Перехожу к рассмотрению влияния на развитие химической промышленности теоретических и экспериментальных работ знаменитого ученика Н. Н. Зинина и основателя Казанской школы химиков А. М. Бутлерова.

Если значение научных трудов Зинина и их влияния на развитие химической промышленности, как видно из сказанного мной, ясно и определенно сформулировано, то в отношении А. М. Бутлерова это сделать несравненно труднее. А. М. Бутлеров был гениальным ученым-теоретиком и в то же время выдающимся экспериментатором. В настоящее время считается общепризнанным, что А. М. Бутлеров является одним из творцов теории химического строения органических соединений; более того, признается, что А. М. Бутлерову принадлежит наиболее полная и последовательная разработка нового учения о структуре органических соединений. Влияние А. М. Бутлерова на развитие теоретических представлений в области органической химии, на развитие синтетической органической химии и, тем самым, на развитие органической химической промышленности настолько велико и всеобъемлюще, что даже неполное освещение этого вопроса вряд ли может быть уложено в рамки краткой юбилейной речи.

Созданная А. М. Бутлеровым теория химического строения вот уже в течение более 80 лет является нерссыкаемым источником бесконечного ряда открытий и синтезов, в равной мере имеющих и теоретическое и практическое значение. Теория химического строения является как бы грандиозным планом разнообразных превращений и синтезов в области органической химии, рассчитанном более, чем на столетие. В самом деле, несмотря на величайшие успехи физики и химии в изучении строения веществ и внедрения электронных представлений в нашу науку, органику-синтетику как в лаборатории, так и на заводе трудно или вернее невозможно обойтись без структурных представлений. Можно утверждать, что блестящим развитием синтетической лабораторной химии и столь же блестящим развитием синтетической органической промышленности мы прежде всего обязаны творцам теории химического строе-



ния Кекуле, Коуперу и, особенно, Бутлерову. Все сложнейшие синтезы, которые тысячи, десятки тысяч химиков-органиков осуществляли и осуществляют в своих лабораториях и на заводах, все эти тысячи красящих веществ, синтезы алкалоидов, витаминов, гормонов, все эти стрептоциды, сульфидины, сульфазолы и множество других соединений, которые несут человечеству исцеление и избавление от страданий, все они синтезированы при помощи чудесной нити Ариадны в лабиринте органических соединений, эта нить Арианды — теория химического строения.

Быть может сказанного достаточно, чтобы оценить и познать значение теоретических работ Бутлерова и их влияние на развитие мировой химической промышленности. Но, как я уже сказал выше, А. М. Бутлеров был также выдающимся экспериментатором, и его экспериментальные работы оказали и продолжают еще оказывать свое влияние на развитие химической органической промышленности.

А. М. Бутлеров во время своей первой заграничной командировки 1857—1859 гг. в Париже в лаборатории Вюрца занимался изучением иодистого метилена и по возвращении из-за границы в 1859 г. делает блестящее открытие, именно получает из иодистого метилена полимер формальдегида или, как Бутлеров назвал новое соединение, — «диоксиметилен», тримолекулярный начальный член важнейшего класса органических соединений альдегидов. Бутлеров подробно изучает вновь полученное соединение и открывает ряд его замечательных свойств. Среди этих свойств особенно важное значение имеет ярко выраженная склонность диоксиметилена к реакциям конденсации. В следующем 1860 г. Бутлеров при взаимодействии диоксиметилена с аммиаком синтезирует соединение гексаметиленetetрамин, получившее позднее название уротропина. Еще через год, в 1861 г., Бутлеров делает замечательное в истории химии открытие — при действии известкового раствора на диоксиметилен впервые получает путем синтеза сахаристое вещество, которое он называет «метиленитаном», и этим синтезом как бы завершает ряд классических синтезов природных органических соединений. Этот ряд представляется в следующем виде.

В 1826 г. Велер синтезирует щавелевую кислоту, в 1828 г. Велер синтезирует мочевины; в 1843 г. Кольбе получает синтетическую уксусную кислоту; в 1854 г. М. Бертелло получает искусственные жиры и, наконец, в 1861 г. Бутлеров получает синтетически сахаристое вещество.

Если Н. Н. Зинин получением анилинов заложил фундамент анилино-красочной промышленности, то А. М. Бутлеров открытием формальдегида и изучением его главнейших свойств как бы впервые открыл дверь в область высокомолекулярных соединений, той категории химических веществ, которым суждено в современной жизни и технике играть совершенно исключительную по значению роль. Достаточно сказать, что все так называемые высшие сахара, клетчатка и ее многочисленные производные в виде порошков, искусственного шелка, целлулоида и прочего, всевозможные пластмассы, каучуки и т. п. — относятся к высокомолекулярным соединениям.

Впервые полученный А. М. Бутлеровым формальдегид на практике обычно применяется в виде 40% водного раствора, называемого формалином. Формалин дает самые разнообразные продукты конденсации. Особенно большое поле завоевали себе продукты конденсации формалина с фенолом или карболовой кислотой, образуя так называемые резоны, идущие на приготовление бакелитов, карболитов и многих других важнейших видов пластических масс. С равным успехом формальдегид конденсируется с белковыми веществами, давая новый вид пластмассы под названием галалитов. Формальдегид в виде некоторых своих производных, так называемого ронгалита С и хиральдита, широко применяется при кубсовом крашении тканей и вообще при фиксации

пигментов. Обладая сильно дубящими свойствами, формальдегид применяется на некоторой стадии при дублении кож, особенно подошвенных кож. Примеры применения формальдегида в химических производствах и близких к ним можно было бы продолжить. Не могу не упомянуть, что формалин, обладая сильно дезинфицирующими свойствами, широко применяется в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями и болезнями культурных растений, для протравливания семян и т. п.

Не менее важное значение и применение имеет синтезированный А. М. Бутлеровым уротропин. До настоящего времени уротропин применяется в медицине внутрь как вещество, сильно дезинфицирующее и удаляющее из организма вредные продукты распада белкового обмена. Уротропин широко применяется также в химической промышленности, например, при приготовлении синтетических смол и пластмасс. Уротропин является ускорителем при вулканизации каучука, особенно в производстве мягкой резины. Уротропин находит применение в технологии взрывчатых веществ типа аммонала для повышения чувствительности к детонации и т. д. и т. д. Наконец, уротропин применяется также в пищевой промышленности в качестве консервирующего вещества при засоле икры и других рыбных продуктов.

Все приведенные и далеко не полные примеры ярко свидетельствуют о громадном влиянии экспериментальных работ А. М. Бутлерова на развитие химической промышленности. Однако наиболее мощное влияние на развитие химической промышленности оказали работы Бутлерова над неперелыми соединениями.

В 1861 г. Бутлеров разработал свой знаменитый синтез третичных спиртов, существование которых было предсказано Бутлеровым на основании теории химического строения. Занимаясь в дальнейшем изучением свойств впервые синтезированного триметилкарбинола, Бутлеров отщеплением воды от триметилкарбинола получил углеводород, который был назван изобутиленом и оказался изомерным ранее известному бутилу Де-Люния. Изобутилен был первым случаем доказательства существования явления изомерии в неперелом ряду и потому эта работа имела высокий теоретический интерес. Изучая в дальнейшем свойства газообразного изобутилена, А. М. Бутлеров уже в Петербургский период своей научной деятельности открыл способность изобутилена полимеризоваться под действием серной кислоты.

Бутлеров быстро оценил все значение вновь открытого им явления полимеризации и почти до самой смерти уделял особое внимание этому роду превращений неперелых углеводов. Наибольшее внимание ученых химиков всего мира привлекли работы Бутлерова над выяснением механизма превращения изобутилена в его полимеры — диизобутилен, триизобутилен и т. д.

Если Бутлеров своими работами над получением и превращениями формальдегида, как я выразился, открыл дверь в область высокомолекулярных соединений, то при изучении полимеризации изобутилена Бутлеров вошел в эту дверь и с поразительной смелостью и гениальной интуицией занялся выяснением механизма одного из самых трудных и захватывающего интереса вопросов химии.

Все эти химические превращения, которые впервые в истории химии изучал А. М. Бутлеров, явились как бы ключом к синтезу самых разнообразных высокомолекулярных веществ и в том числе каучуков. Поэтому я лично не считаю простой случайностью, что одна из труднейших проблем химической промышленности — проблема синтеза каучука — была практически решена русскими химиками; более того, была решена химиками Бутлеровской школы, Бутлеровского направления. После знаменитых работ Бутлерова над неперелыми углеводородами многие ученики Бутлерова занимались этими вопросами органической химии.

Особо блестящие результаты в изучении превращений непредельных соединений этиленового и ацетиленового ряда были получены нашим выдающимся ученым академиком А. Е. Фаворским.

Я не имею возможности, хотя бы кратко, коснуться в моей речи обширных и в высокой степени специальных работ А. Е. Фаворского, Могу только сказать, что классические работы А. Е. Фаворского всецело относятся к направлению Казанской школы химиков, к Бутлеровскому направлению, и что эти работы оказывали и до сего времени продолжают оказывать огромное влияние на развитие мировой химической промышленности.

Еще в 1888 г. А. Е. Фаворским был открыт замечательно простой способ получения смешанных винилалкильных эфиров. Много десятков лет этот способ имел чисто лабораторное значение, однако в последние годы эта реакция Фаворского привлекала самое пристальное внимание широких технических кругов как у нас, так и за границей, что объясняется блестящей перспективой синтеза одного из важнейших соединений, применяемых в химической промышленности, именно уксусного альдегида, минуя участие ядовитых ртутных катализаторов. У нас в Союзе уже работает одна опытная установка.

В 1902 г. А. Е. Фаворский открывает способ получения ацетиленовых спиртов, исходя из ацетилена и кетонов. Этот способ оказался чрезвычайно плодотворным и широко применимым, и ученики А. Е. Фаворского под его руководством синтезировали многие сотни, если не тысячи, самых разнообразных соединений. Некоторые из этих соединений получили широкое применение в химической промышленности.

Еще больший успех в деле развития химической промышленности выпал на долю одного из самых блестящих учеников А. Е. Фаворского, химика классического Бутлеровского направления, позднее всемирно известного ученого, академика С. В. Лебедева. Начиная с 1907 г., С. В. Лебедев, по предложению А. Е. Фаворского, занялся изучением полимеризации непредельных соединений. Со второй половины 1908 г. С. В. Лебедев все свое внимание сосредоточил на изучении процессов полимеризации так называемых двухэтиленовых углеводов и работал в этом направлении до самой своей смерти.

Когда в 1926 г. Высший совет народного хозяйства объявил всемирный конкурс на лучший способ получения синтетического каучука, то в этом конкурсе с небольшой группой учеников и сотрудников принял участие С. В. Лебедев и к назначенному сроку окончания конкурса представил пакет с описанием разработанного им способа получения синтетического каучука, исходя из спирта, и 30 декабря 1927 г., за день до окончания срока конкурса, С. В. Лебедев представил, согласно условиям конкурса, 2 кг синтезированного в лаборатории каучука. Правительственной комиссией способ С. В. Лебедева был признан весьма ценным и единственным из всех представленных заслуживающим дальнейшей разработки. Так было положено начало разработке заводского метода получения синтетического каучука, получившего название лебедевского. В феврале 1931 г. была получена первая партия полужаводского синтетического каучука в виде глыбы весом в  $\frac{1}{4}$  тонны. Проблема получения заводским способом каучука, перед которой в нерешительности стояла вся заграничная наука и техника, была решена. В нашей стране один за другим стали строиться и пускаться в действие заводы синтетического каучука.

Я хотел бы здесь еще раз обратить ваше внимание на то, как от далеких от нас по времени синтезов Бутлеровым третичных спиртов, получения им из триметилкарбинола изобутилена и изучения его реакций полимеризации через работы А. Е. Фаворского в области непредельных соединений и до исследований С. В. Лебедева над процессами

полимеризации двуэтиленовых углеводородов, завершившихся синтезом каучука, тянется одна непрерывная нить, как блестяще Бутлеровская школа химиков продемонстрировала свое огромное влияние на развитие отечественной и мировой химической промышленности.

Необходимо также вспомнить о некоторых работах А. М. Бутлерова, которые после огромного промежутка, около 70 лет, в самое последнее время неожиданно оказали большое влияние на развитие мировой химической промышленности. Это, прежде всего, изучение Бутлеровым реакции уплотнения изобутилена в диизобутилен, реакции, о важном теоретическом значении которой я уже говорил выше. Диизобутилен, впервые полученный А. М. Бутлеровым, долгое время был лабораторным препаратом и лишь в самые последние годы в связи с быстрым развитием химии и технологии моторных топлив привлек к себе большое внимание. При гидрировании диизобутилена получается насыщенный углеводород изооктан, обладающий, как оказалось, высокими антидетонационными свойствами, и потому изооктан нашел себе широкое применение как весьма ценное моторное топливо.

В настоящее время качество бензинов принято выражать в условных единицах в виде так называемого октанового числа. Октановое число самого изооктана условно принимается за 100. Октановое число изменяется в зависимости от строения углеводородов и других соединений, входящих в состав бензина, а также от процентного содержания других компонентов. Качество бензина, как известно, отражается на работе мотора, на его мощности. Так, самолет на 100-октановом топливе развивает приблизительно на 35 миль в час большую скорость, нежели тот же самолет на топливе с октановым числом 92 при одновременной экономии топлива на 20—25%. Значение этих цифр не требует особых пояснений. Отсюда «октановые скачки» в промышленности моторных топлив, о которых я упоминал. Отсюда стремление химиков и технологов к улучшению способов заводского получения изооктана.

Главным источником получения изооктана до сего времени служит реакция гидрирования диизобутилена Бутлерова, хотя уже появляются серьезные конкуренты, как, например, реакция алкилирования изобутилена бутиленами в присутствии серной кислоты. Прибавлю, что в США основным компонентом авиационных бензинов для военных целей служит изооктан, в огромных количествах получаемый на заводах.

Не менее интересна также судьба одной небольшой работы А. М. Бутлерова, выполненной им в 1877 г., т. е. 67 лет назад, — это исследование реакции полимеризации непредельных углеводородов, главным образом пропилена, при низких температурах в присутствии фтористого бора. Бутлеров нашел, что при этих условиях пропилен полимеризуется, образуя смолистое вещество. В последние годы эта реакция Бутлерова была применена в Америке и других странах для получения высокомолекулярных продуктов с чрезвычайно ценными технологическими качествами. Реакция эта относится к новой отрасли химической промышленности, промышленности низкотемпературной полимеризации. Полимеризация изобутилена при температурах до  $-80^{\circ}$  в присутствии фтористого бора и некоторых других катализаторов дает в зависимости от условий ряд продуктов, получивших название полибутенов. Одним из важнейших продуктов полимеризации изобутилена является полибутеновый каучук. Полибутеновый каучук обладает рядом ценнейших, с практической точки зрения, свойств. Являясь по существу высокомолекулярным насыщенным соединением, полибутеновый каучук чрезвычайно стоек по отношению ко многим веществам, в том числе по отношению к крепким кислотам серной, соляной и даже крепкой азотной. Полибутеновый каучук, в противоположность естественному каучуку и каучукам, получаемым из дивинила (в том числе лебедевскому каучуку), не

старее от времени, не окисляется не только кислородом, воздухом, но и озоном. Одна из разновидностей полибутадиеновых каучуков, так называемый «бутилкаучук», разновидность, представляющая продукт совместной полимеризации изобутилена и диолефинов (например дивинила, изопрена), нашла в США и в некоторых других странах большое практическое применение.

Мне хотелось бы в дальнейшем хотя бы кратко остановиться также на значении для развития химической промышленности теоретических и экспериментальных работ Московской ветви Бутлеровского направления в химии.

Расцвет химической науки в Московском университете связан с появлением в 1873 г. на московском горизонте молодого профессора химии В. В. Марковникова, питомца Казанского университета, первого и наиболее талантливого ученика Бутлерова. В 1873 г. В. В. Марковников Советом Московского университета был выбран на кафедру химии в звании ординарного профессора. В. В. Марковников вместе с переходом в Москву вдохнул новую жизнь как в дело преподавания химии в Московском университете, так и, в особенности, в дело организации научных исследований по химии. Особо важное значение для развития химической промышленности имели знаменитые работы В. В. Марковникова по изучению состава кавказских нефтей. Первая работа в этом направлении, выполненная В. В. Марковниковым совместно с В. Н. Оглоблиным, вышла в 1881 г. под названием: «Исследования кавказской нефти». С этого времени до самой смерти В. В. Марковников в своей научной деятельности главное внимание уделял систематическому изучению состава кавказских нефтей и того обширного класса органических соединений, который по предложению В. В. получил название «нафтен». Знание состава кавказских, а позднее и других русских нефтей имело следствием развитие обширной нефтеперерабатывающей химической промышленности, имеющей огромное значение как в мирное, так и, в особенности, в военное время.

Обнаруженное исследованиями В. В. Марковникова наличие в составе наших нефтей соединений с шестичленными циклами позволило методом дегидрогенизации, т. е. отнятием водорода, перейти к ароматическим соединениям — бензолу и толуолу, столь необходимым для получения сильнейших взрывчатых веществ пикриновой кислоты и тротила.

Но еще более поучительна судьба выдающихся экспериментальных исследований одного из наиболее известных учеников В. В. Марковникова, также химика с мировым именем, М. И. Коновалова.

М. И. Коновалову удалось показать, что, вопреки существовавшему среди химиков мнению, слабая азотная кислота при нагревании в запаянных сосудах способна действовать на предельные углеводороды, или, иначе, парафины, с образованием нитросоединений. Это замечательное открытие М. И. Коновалова одним ударом разрушило ту преграду, которая, казалось, существовала между соединениями парафинового и ароматического ряда. М. И. Коновалов, как он сам любил выражаться, открытой им реакцией нитрования оживил химических мертвецов, какими до его работ считались парафины, т. е. в переводе соединения, лишённые сродства, названные так за их химическую инертность. Однако в течение многих десятков лет реакция Коновалова имела чисто теоретическое и препаративное значение и лишь после того, как 6—7 лет тому назад американские химики и инженеры сумели осуществить коноваловскую реакцию нитрования парафинов в паровой фазе, нередко при температуре около 500°, она вошла в химическую промышленность и дала богатые плоды. В результате применения в промышленности коноваловской реакции быстро начала развиваться промышленность, базирующаяся на парафинах в темпах, не виданных в истории химии.

Достаточно еще раз вспомнить, что объем американской промышленности жирного ряда в последние годы превзошел объем промышленности ароматического ряда. Поразительно то разнообразие соединений, которые могут быть получены и уже получаются в США в заводских масштабах из продуктов нитрования предельных углеводов.

Это разнообразие в настоящее время принято выражать в виде разветвленного дерева, например дерево нитрометана или дерево нитроэтана. Исходя из этих простейших соединений, в Америке получают ряд технически важных продуктов. Сами нитросоединения, например нитробутан, являются прекрасными растворителями для пироксилина, превосходя в этом отношении такие известные растворители, как бутилацетат и амилацетат. Производные нитропарафинов могут применяться при селективной очистке смазочных масел, при флотационных процессах и т. п. Нитропарафины в качестве добавок к дизельным топливам снижают температуру их воспламенения. При взаимодействии нитропарафинов с формальдегидом с последующей обработкой крепкой азотной кислотой получают новые взрывчатые вещества, как, например, «Notöl», превосходящие по силе нитроглицерин.

Исходя из нитропарафинов, можно получать аминспирты — тоже прекрасные растворители — альдегиды, кетоны, оксимы, амины, аминокислоты. Многие из этих соединений являются важнейшим сырьем для промышленности пластических масс. Из нитропарафинов могут быть получены кислоты, а также их эфиры; в числе кислот могут быть получены высшие жирные кислоты, из которых легко получить мыла и т. д.

В этом грандиозном развитии новой химической промышленности важнейшую роль играет реакция Коновалова и его классические исследования в области химии нитропроизводных парафинов.

В заключение моей речи да будет мне позволено сказать несколько слов о некоторых работах, которые были выполнены в стенах Казанского университета, в Бутлеровской лаборатории, начиная с 1911 г., когда я имел высокую честь занять кафедру Бутлерова-Зайцева.

Подавляющее число работ, выполненных в руководимой мной лабораторией, имеют на первый взгляд теоретический характер, в том смысле, что они не имеют до настоящего времени приложения в промышленности. По этому поводу можно думать, что час их еще не пришел. Однако мы занимались также и такими вопросами, которые имеют непосредственное отношение к некоторым отраслям химической промышленности. Надо добавить, что все такого рода работы были выполнены нами в советский период. Большой вопрос, которому мы уделили много времени и труда, — это вопрос о добычании живицы, или, иначе, канифоли и скипидара, из хвойных деревьев.

Вопрос этот имеет свою историю. Многие выдающиеся наши ученые, в особенности Д. И. Менделеев, занимались вопросом о подсочке хвойных. Д. И. Менделеев высказывал свое глубокое убеждение, что Россия имеет все данные для развития подсочного промысла и должна не ввозить на миллионы рублей канифоль и скипидар, а вывозить эти важные и ценные продукты за границу. Однако рационально поставленный подсочный промысел у нас не прививался и не развивался, и даже в начале нынешнего столетия мы продолжали ввозить американскую канифоль и французский скипидар на миллионы золотых рублей. Все это было тем более удивительно и непонятно, что еще в девяностых годах прошлого столетия профессор Казанского университета, учеником А. М. Бутлерова — Ф. М. Флавицким были произведены близ Казани опыты подсочки сосны и ели и впервые изучен в основных чертах состав канифоли и скипидара наших хвойных. Результаты этих замечательных исследований Ф. М. Флавицкого определенно говорили за тождественность состава нашей канифоли и скипидара с заграничными

продуктами, и Ф. М. Флавицкий, так же как и Д. И. Менделеев, высказывал убеждение в возможности развития подсочного промысла в России.

Однако, несмотря на работы Ф. М. Флавицкого, как среди практиков, так и среди ученых химиков укрепилось мнение, высказанное особенно определенно известным французским химиком Дюпоном, что в России вследствие суровости климата подсочный промысел невозможен.

После Октябрьской революции вопрос о добывании отечественной канифоли и скипидара и о возможности организации подсочного промысла снова был поставлен на очередь. Химики и технологи по этому вопросу разделились на две группы. Первая группа находила решение в организации получения канифоли и скипидара экстракцией пней (осмола), вторая защищала необходимость развития подсочки. Для полного решения вопроса о возможности подсочки не хватало систематических и притом массовых опытов по подсочке, опытов, которые позволили бы произвести полную калькуляцию и выяснить, таким образом, экономическую сторону дела. Решением этого важного вопроса занялись ученые различных специальностей — ботаники, технологи, химики — в разных пунктах, главным образом в Киеве, Минске, Архангельске и Казани.

В Казани в течение летних месяцев 1925—1926 гг. в лесной даче «Раифа» под моим руководством тремя студентами, беззаветно преданными делу, П. П. Леванюком, М. И. Адо и Б. А. Арбузовым производились сравнительными методами систематические опыты по подсочке на площади в один гектар. В результате этих работ мы получили исчерпывающие данные для технологии и калькуляции всего процесса подсочки, что и дало нам возможность составить «Проект плана развития подсочного хозяйства в пределах Татарской Республики и Марийской области в период времени 1929—1932 гг.» с максимальной площадью подсочки 30 тыс. гектаров. Проект этот, однако, не был осуществлен.

Произведенные нами опыты оказали свое влияние на решение общего вопроса о подсочке в нашей стране. Подсочка в нашей стране стала быстро развиваться, и перед началом второй мировой войны Советский Союз по подсочке вышел после США на второе место в мире.

После решения вопроса о подсочке хвойных наша лаборатория с выдающимся успехом занималась изучением состава русских скипидаров различного происхождения, а также вопросом о составе канифоли. В результате систематических исследований, произведенных Б. А. Арбузовым, представление о составе наших скипидаров должно было радикально измениться. Прежде фигурировавшие во всех справочниках такие компоненты наших скипидаров, как nopинен и силвестран, пришлось откинуть. Наоборот, Б. А. Арбузовым было впервые обнаружено и доказано присутствие, притом в большом количестве, в наших скипидарах  $\Delta^3$ -карена. Все это должно было повести за собой изменение многих технологических процессов при химической переработке наших скипидаров, в особенности же при переработке скипидаров на синтетическую камфору, имеющую важное применение в пороходелии и изготовлении пластических масс.

Детально изучая химические свойства  $\alpha$ -пинена, этого основного компонента нашего скипидара из сосны, Б. А. Арбузову удалось открыть замечательное превращение  $\alpha$ -пинена, протекающее при высокой температуре, а именно его превращение в изомерный углеводород с открытой цепью углеродных атомов — аллооцимен. Такой тип изомеризации наблюдается в химии терпенов впервые. До работ Б. А. Арбузова аллооцимен в ничтожных количествах получался изомеризацией природного терпена оцимена. Новый доступный метод получения аллооцимена и его во многих отношениях замечательные свойства привлекли к себе большое внимание зарубежных химиков: Франции, Германии и, в особенности, США. Так, по работам известного французского химика

Дюпона оказалось, что аллооцимен может служить прекрасным эталоном при работах со спектрами Рамана; в то время, как применяемые до сих пор для этой цели эталоны требуют для снятия спектра Рамана экспозиции в 6—8 мин., аллооцимен дает отчетливый снимок через 20—25 сек. К сказанному надо добавить, что спектры Рамана широко применяются при решении технических задач, например при оценке качества моторного топлива и т. п. Американцы значительно изменили условия получения аллооцимена из  $\alpha$ -пинена, и в настоящее время химическая литература по аллооцимену пестрит все новыми патентами — верный признак, что аллооцимен пробивает себе путь в промышленность.

Не менее интересные результаты как в теоретическом, так и практическом отношениях были получены в нашей лаборатории Б. А. Арбузовым при исследовании строения смоляных кислот живицы. Вопрос о составе и строении смоляных кислот имеет более чем 100-летнюю историю. Изучение строения смоляных кислот вследствие их ярко выраженной способности к изомеризации и к окислению кислородом воздуха представляет необычайные трудности. Только усилиями десятков первоклассных химиков вопрос этот медленно приближался к его решению, но, как часто бывает при химических исследованиях, последние шаги особенно трудны. В 1932 г. Б. А. Арбузову при действии малеинового ангидрида на абиетиновую или, как позднее выяснилось, левопимаровую кислоту удалось получить хорошо кристаллизирующийся продукт присоединения. Этот новый факт из химии смоляных кислот значительно сократил число возможных форм строения, предлагаемых различными учеными для левопимаровой кислоты. Несколько позднее, в период времени 1939—1941 гг. Б. А. Арбузов, применяя новейший так называемый дисновый метод изучения строения непредельных органических соединений, завершил столетний путь и окончательно установил строение левопимаровой кислоты, важнейшей из смоляных кислот.

Только-что приведенные работы нашей лаборатории, как вскоре оказалось, имеют не только теоретический интерес. В США продукт присоединения малеинового ангидрида к левопимаровой кислоте в виде эфирных производных нашел себе применение в лакокрасочной промышленности и в промышленности пластических масс. Еще раз представители Казанской школы химиков оказали свое влияние на развитие химической промышленности.

Нарисованная мной далеко не полная картина влияния работ Казанской школы химиков на развитие как отечественной, так и мировой химической промышленности, как мне кажется, достаточно ярка и показательна. При этом резко бросается в глаза одна особенность, а именно, подавляющее число работ Казанской школы химиков не имело своей целью непосредственное решение практических задач, и, тем не менее, как видно из всего изложенного мной, глубоко теоретические исследования Казанской школы химиков в области практического приложения дали необычайно обильные и ценные плоды.

Эта характерная особенность Бутлеровского направления в химии дает нам указание на будущее. Залог новых успехов, новых сдвигов в развитии практических наук, а тем самым и развитии химической промышленности, лежит в дальнейшем углублении наших представлений о строении вещества и в более полном познании тех закономерностей, руководясь которыми химическая наука, соперничая с природой, из небольшого числа элементов осуществляет бесконечное разнообразие неорганических и органических соединений.



## БОРЬБА ЗА ПРИОРИТЕТ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

А. П. Окатов \*

Биографы Д. И. Менделеева: В. Е. Тищенко, Б. Н. Меншуткин, Н. Н. Бекетов, В. Я. Курбатов, П. и В. Слетовы и другие, описывая жизнь этого замечательного человека, очень слабо или почти не оттенили борьбы за приоритет открытия периодического закона, которую пришлось выдержать Д. И. Менделееву. Поэтому я счел своим долгом заполнить обнаруженный пробел и изложить историю борьбы в виде небольшой статьи, которая, я считаю, даст возможность еще более осветить жизнь этого знаменитого русского химика.

Идея о периодичности свойств элементов повисла в воздухе во второй половине 19-го века, и стоял вопрос, кто первый схватит эту идею и претворит ее в жизнь.

Как известно, к этой идее подошли, но не осознали ее, многие исследователи: 1) Петтенкоффер (1852 г.); 2) Ленсенс (1857 г.); 3) Одлинг (1857 г.); 4) Жан Баптист Дюма (1858 г.); Шанкуртуа (1862 г.); 6) Ньюлендс (1863 г.); 7) Лотар Мейер (1864 г.) и др. Наиболее близко к открытию стояли Шанкуртуа, Ньюлендс и Л. Мейер.

Бегюз де-Шанкуртуа в течение 1862—1863 гг. представил в Парижскую Академию Наук 6 мемуаров. В 1863 г. эти мемуары были напечатаны в одной брошюре под названием «*Vis tellurique. Classement naturel des corps simples...*». Ньюлендс в 1863 г.<sup>1</sup> опубликовал работу «О соотношениях между эквивалентами». В 1864 г. он сделал доклад на заседании Английского королевского общества о законе октав. Характерно, что на этом заседании один из присутствующих спросил докладчика: «Не пытался ли мистер Ньюлендс располагать элементы в их алфавитном порядке?» В 1865 и 1866 гг.<sup>2</sup> Ньюлендс напечатал две статьи о законе октав. Затем в 1878 г.<sup>3</sup> опубликовал последнюю свою работу под названием: «О соотношении между атомными весами элементов», а в 1884 г. подвел итоги своим исследованиям по систематике элементов в монографии «Об открытии периодического закона и соотношениях между атомными весами».

Лотар Мейер в своей монографии «Новейшие теории в химии», вышедшей в 1864 г., дает таблицу, в которой он располагает элементы в горизонтальные и вертикальные ряды, принимая в качестве характеристики их валентность. Приводим часть таблицы Л. Мейера.

	4-валентн.	3-валентн.	2-3-валентн.	1-валентн.	1-валентн.	2-валентн.
Разность . . . . .	C 16,5	N 16,96	O 16,07	F 16,48	Li Na 16,08	Be Mg 16,0
» . . . . .	Si 44,45	P 44,0	S 46,7	Cl 44,51	K 46,3	Ca 47,0

Из приведенной таблицы ясно видна не замеченная Л. Мейером периодичность свойств. Лотар Мейер, как сам он пишет, обратил внимание только на постоянную разность между соседними элементами в вертикальных рядах. Эта же таблица была помещена в 1880 г.<sup>4</sup> в его статье «Об истории периодической атомистики».

В 1870 г. Л. Мейер опубликовал работу<sup>5</sup> «Природа химических элементов как функция их атомных весов». Эта работа была написана под влиянием работы Д. И. Менделеева (1869 г.). 6 марта 1869 г. на заседании Русского химического общества в Петербурге Н. А. Меншуткин сообщил от имени Д. И. Менделеева опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве. За отсутствием Д. И. Менделеева обсуждение этого сообщения отложено до следующего заседания — так кратко гласит протокол Общества. Некоторое время спустя доложенная работа была опубликована в журнале Химического общества<sup>6</sup> под названием «Соотношение свойств с атомным весом элементов». В том же 1869 г.

\* Доклад, сделанный на заседании Ленинградского отделения Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева 21 декабря 1944 г.

реферат об этой работе был помещен в главнейших немецких химических журналах<sup>7, 9</sup>.

С марта 1869 г. до 29 ноября 1870 г. Д. И. публикует ряд работ. Этот период можно охарактеризовать как период накопления окончательных выводов, вытекающих из периодического закона.

В работе «Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов», сданной в Журнал химического общества 29 ноября 1870 г. и опубликованной в 1871 г.<sup>10</sup>, Д. И. выступает как творец периодического закона, окончательно подводит итоги проделанной работе, оформляя все выводы, вытекающие из открытого им закона природы. В этой работе виден широкий философский обобщающий ум, смелость мысли и вера в правоту своих положений.

Пользуясь открытым им законом, Д. И. окончательно оформил периодическую систему элементов и представил ее в том виде, в котором мы ее сейчас знаем. Интересно отметить, что, имея в своем распоряжении только 56 элементов, Д. И. так их расположил, что в нее впоследствии вошло еще 36 элементов. В этой работе кроме экабора, экаалюминия и экасилиция, свойства которых он описал с поразительной точностью, он предсказал и обязательность нахождения экацезия, экамарганца, тримарганца (рения) и др.

Таким образом, за период с 1869 по 1872 г. Менделеев блестящим образом подтвердил, что открытый им закон является законом природы, привел химические элементы в стройную систему, исправляя атомные веса многих элементов, описывая свойства неизвестных в то время элементов и т. д.

Борьба за приоритет открытия периодического закона началась сразу после опубликования первой работы Менделеева. В 1870 г. появилась статья Бломстранда<sup>11</sup>, затем брошюра Баумхауэра и, наконец, работа Л. Мейера<sup>5</sup>, в которых они высказали сомнения в оригинальности открытия, сделанного Менделеевым. Д. И. не считал нужным отвечать.

Однако атака продолжалась. В 1871 г. появилась небольшая заметка Герстля<sup>12</sup>, который, описывая первое чтение Одлинга в Королевском институте, посвященное Дэви, указывает, что идея о естественной периодической системе несколько лет тому назад была высказана Одлингом в «Dictionary of Chemistry». Д. И. считал невозможным дальше молчать и решил ответить. Вскоре в тех же *Berichte*<sup>13</sup> появилась его статья: «К вопросу о системе элементов». В этой статье Д. И. указывает, что Одлинг предлагал много систем элементов. Так, в 1857 г. в своей работе<sup>14</sup> «О естественном расположении элементов» он сравнивает атомные веса схожих элементов, что делал до него многие химики (Гладстон, Кук, Кремерс, Ленссен, Петтенкоффер, Дюма и др.), и присоединяет к давно известным группам новые группы.

Эту систему он, однако, не поместил в его общеизвестном руководстве «A Manual of Chemistry, Part I», изданном в 1861 г.

В руководстве «Практическая химия», вышедшем в 1867 г., Одлинг поместил таблицу элементов, подобную моей, в которой элементы были расположены по восходящим атомным весам. Объяснений же к этой таблице не было приложено. Наконец, в руководстве «Outlines of Chemistry», 1870 г., Д. И. говорит: «г-н Одлинг располагает элементы по общепринятому принципу валентности. Из этого следует, что г. Одлинг в 1870 г. отказался от прежней системы элементов 1867 г., похожей на мою. Произошло это потому, что г. Одлинг считал свою прежнюю систему, страдающую некоторыми, по его мнению, недостатками, неприемлемой. Возможно, что это недоразумение вызвано недостаточностью знакомства с моей системой элементов, которую я называю «периодической», так как в основу ее положен периодический закон».

Бломстранду Менделеев отвечает, что тот пытается внести новую жизненную струю в учение об электрической полярности элементов, разделяя элементы на две большие группы, — группу водорода и группу кислорода. Такое деление Менделеев считает искусственным. Далее Д. И. отвечает Баумхауэру: «В своей брошюре «Соотношения между атомными весами и природой химических элементов», 1870 г. г. Баумхауэр пользуется теми положениями, которые были высказаны мною. Кроме того, он применил спиралеобразное расположение элементов, помещенное в моей работе 1869 г. и которое я признал мало пригодным и искусственным.» Далее Д. И. переходит к возражениям Л. Мейеру: «Л. Мейер<sup>5</sup> предлагает систему элементов, построенную на моих принципах, которые ему были известны, так как только что он поместил краткий реферат, в котором он указывает на мою ошибку в немецком переводе, в котором вместо «периодичность» было написано «ступенчатость».

Затем в двух моих первых статьях, опубликованных на русском языке, которые, повидимому, остались не известными г. Мейеру, периодический закон и зависимость атомных объемов простых тел от атомных весов элементов с такой ясностью приведены, что г-н Мейер невольно повторяет в своей работе то, что высказал я раньше... Затем я не могу оставить без внимания его замечания, что он еще в 1864 г. дал систему, похожую на мою.

Если прочесть место его монографии «Новейшие теории в химии», то видно, что эта схема была простым расположением групп сходственных элементов. Я, яв-

ляясь врагом всяких споров о приоритете, однако решился сделать вышесказанные возражения, так как гг. Герстль, Мейер и частично Бломстранд оспаривают приоритет на открытие моей системы элементов, *но не выступают с подобными обвинениями друг против друга*. (Курсив мой. А. О.)

На этом разгоревшаяся борьба за приоритет открытия периодического закона как будто закончилась. В действительности же многие немцы, в отличие от представителей других стран, не могли примириться с тем, что творцом периодического закона был Менделеев, а не их соотечественник Л. Мейер. Поэтому они пытались пользоваться всеми возможными средствами, чтобы умалить значение работ Менделеева и поднять авторитет Л. Мейера. Ярким примером такого поведения был случай с Вюрцем.

29 декабря 1879 г.<sup>15</sup> Вюрц направил письмо председателю Германского химического общества А. В. Гоффману, в котором он сообщает, что в конце сентября этого года он как автор монографии «Об атомистической теории» направил к Зиберту в Висбаден предисловие, которое он предполагал напечатать во втором французском издании своей монографии. Когда он получил немецкое издание, то там вместо его предисловия было помещено сообщение Розенталя. Розенталь сообщает читателям, что он, чтобы быть справедливым по отношению к работам г. Л. Мейера, решил сократить два абзаца в монографии на стр. 149 и 172. «Такое благоприятное отношение к господину Л. Мейеру недостаточно обосновано», пишет Вюрц и указывает: «В статье<sup>3</sup>, которая была опубликована этим выдающимся химиком в 1870 г., говорится, что Менделеев был тот, который первый<sup>9</sup> пришел к мысли поместить элементы в порядке их восходящих атомных весов и расположить их в два ряда, в котором один содержит элементы с аналогичными свойствами, а другой — элементы с близкостоящими атомными весами и постепенно изменяющимися свойствами (вертикальные и горизонтальные ряды, А. О.). Все это принадлежит всецело Менделееву. Г-н Л. Мейер был мной отмечен на стр. 118 французского издания моей книги как добавивший ряд важных моментов к менделеевскому правилу...

Я очень ценю работы и талант этого химика, но должен открыто сознаться, что мне непонятны цель и намерения его рекламации, поднятой для его возвеличения».

Лотар Мейер не замедлил ответить Вюрцу и поместил статью в *Berichte*<sup>16</sup> «К истории периодической атомистики». В статье он пишет: «Замечания г. Вюрца, которые были зачитаны на заседании президиума Химического общества, заставляют меня обратиться к истории возникновения учения о периодичности атомных весов во избежание того, чтобы большая скромность, проявленная мной, не явилась бы причиной забвения моего участия в развитии этого учения...»

Далее он пишет, что периодическая закономерность была им изучена и оформлена в виде таблицы в его монографии «*Moderne Theorien*». «Беспристрастный судья нашел бы, что в этой таблице содержится больше чем «простое сопоставление групп аналогичных элементов», а именно стремление показать, что валентность элементов закономерно изменяется с изменением атомного веса...». Ниже он указывает, что в 1869 г.<sup>9</sup> раньше чем он высказал свои мысли о периодичности свойств элементов, появился реферат статьи Менделеева, в котором написано: 1) при расположении элементов в порядке восходящих атомных весов наблюдается ступенчатое изменение свойств элементов; 2) величина атомных весов определяет свойства элементов; 3) атомные веса некоторых элементов требуют исправления; 4) должны существовать некоторые еще неоткрытые элементы... «*Это все было Менделеевым опубликовано до меня и вообще впервые, если не будет установлена справедливость притязаний г. Ньюлендса*<sup>17</sup> на приоритет открытия периодического закона... (Курсив мой. А. О.)

В своей действительно знаменитой работе «Периодическая законность химических элементов» Менделеев ни словом не обмолвился ни обо мне, ни о моих работах». (Курсив мой. А. О.)

Далее он пишет, что «Менделеевым внесено очень много в науку и что и него (Л. Мейера) действительно не доставало той смелости в предположениях, которые Менделеев высказывал с полной уверенностью... (Курсив мой. А. О.)

То, что Менделеев ко мне применяет не ту меру, с которой я подхожу к нему, меня не особенно огорчает. Нельзя же тому человеку, который всецело поглощен своими мыслями, оставаться вполне объективным. Я также охотно бы воскликнул, как и Менделеев, после того, когда я прочел первую статью Менделеева: *Noli turbare circulos meos*. На эту статью Менделеев отвечает статьей «К истории периодического закона<sup>18</sup>». В этой статье Дмитрий Иванович указывает: «1) в марте и в августе 1869 г. я дал выражение всех идей, которые представляют и на сегодня основу периодического закона; 2) г. Мейер до меня не имел представления о периодическом законе и после меня ничего нового не прибавил; 3) г. Мейер первый из всех немецких химиков принял внешнюю сторону идей, соответствующих периодическому закону; 4) однако он не вник во внутреннюю сущность периодического закона после моего доклада в 1869 г. В 1870 г. Л. Мейер, хотя и в иной форме, повторил то же, что я сказал до него, и оставил неразвешенными те стороны по существу вопроса (состав окислов, предсказание неизвестных

до сих пор элементов, изменение атомных весов церия, иттрия, урана и т. д.), которые только и могли доказать правильность и всеобщность закона...

Если что нового и прибавлено для развития учения о периодическом законе, то это сделал г. Р. И. Карнелли. Он показал, что температура плавления и магнитные свойства зависят от атомных весов.

Ко всему нижесказанному считаю нужным добавить, что английские журналы (например *Philosoph. Magazine*, Oct. 1869, 310) утверждают, что г. Ньюлендс дал в 1864 г. раньше меня закон, подобный периодическому<sup>1, 2</sup>.

До сих пор мне не удалось получить журнала этого года. Допустим даже, что наши основные идеи совершенно одинаковы и что «испытания», которые приписывает себе г. Л. Мейер, в этом смысле удачны, то я должен напомнить, что до Лавуазье Кирхгоф и Р. Мейер высказали соображения, которые обосновали славу этого ученого. *Справедливо считать творцом научной идеи того, кто не только признал философскую, но и реальные стороны идеи, который сумел осветить вопрос так, что каждый может убедиться в его справедливости, и тем самым сделал идею всеобщим достоянием, так как только тогда идея будет вечной, как материя...* (Курсив мой. А. О.) Далее Менделеев говорит, что «Мариотт на целое столетие раньше Лавуазье определенно говорил: «*La Nature ne fait rien de rien et la matière ne se perd point*» (природа ничего не делает из ничего и материя не исчезает), однако Лавуазье не ему обязан своим основным положением, потому что он взял новое положение непосредственно из природы... Возможно, что г. Ньюлендс высказал закон, подобный периодическому, раньше меня, однако этого я не могу сказать о г. Л. Мейере...».

Далее Менделеев пишет, что он вмешался в это дело, так как «г. Мейер высказал мнение, что будто бы Менделеев взял от него нечто для развития периодического закона, не упоминая его имени...

Если бы у него не имелось этих слов, то я предоставил бы ему высказывание такого рода, что будто бы он действительно установил периодический закон, поместив его в своей «*Moderne Theorien*» 1864 г. в надежде, что всеобщее мнение придет к истине. Теперь же я не могу оставить без ответа статью Л. Мейера, и тем более, что он мне лично прислал отдельный оттиск своей статьи. На письмо я ответил бы письмом, на статью статьей, на таблицу таблицей, на 1870 г.—1869 г., на декабрь—мартом и августом, так как упреки, сделанные столь знаменитым ученым, как Л. Мейер, я могу рассматривать лишь как заблуждение».

На статью Менделеева Л. Мейер ответил статьей «К истории периодической атомистики»<sup>19</sup>. «Вопреки моим ожиданиям моя очень объективная заметка, напечатанная в *Berichte*, вызвала резкие возражения г. Менделеева»,— пишет он. «В этих возражениях г. Менделеев указывает, что все, что говорил Л. Мейер, было им раньше опубликовано на русском языке и что я не ознакомился с этими его работами...»

Далее Л. Мейер говорит, что «эти требования идут чересчур далеко и заставляют немецких химиков читать литературу не только на германских и романских языках, но и на славянских, а немецкие *Berichte* следить за их содержанием и точностью перевода». (Курсив мой. А. О.)

Далее Л. Мейер пишет, что «едва кто-либо так много старался довести до всеобщего сведения результаты исследования г. Менделеева, как я в последних трех изданиях моих «*Moderne Theorien der Chemie*». После этой полемики явная борьба между Менделеевым и главным образом немцами окончилась. Неявная борьба до сих пор продолжается, так как многие немцы считают до настоящего времени, что периодический закон был открыт Л. Мейером одновременно с Менделеевым. Например, Реми в своем руководстве «Учебник неорганической химии», т. I, стр. 5, говорит: «Эти три положения, лежащие в основе периодической системы, развивались независимо друг от друга и затем почти одновременно (1869 г.) были объединены в периодическую систему двумя исследователями — Л. Мейером и Д. Менделеевым».

Немцы при этом опираются на чисто формальные признания заслуг Л. Мейера Английским королевским обществом, присудившим «высшую награду (медаль) за их (Д. Менделеева и Л. Мейера) талантливость, проявленную в открытии величайшего закона современной химии»<sup>20</sup>. При этом необходимо отметить, что Венебл там же пишет: «после того, когда в 1869 г. Менделеев опубликовал свою естественную систему, через короткое время появилась почти идентичная система Л. Мейера, созданная на основе его прежней таблицы, но несколько усовершенствованная благодаря изданию таблицы Менделеева. (Курсив мой. А. О.)

Таким образом, Менделееву, открывшему величайший закон природы, поставившему веки для работы целых поколений в области изучения основных элементов мироздания, пришлось вынести большую борьбу за удержание за собой приоритета открытия периодического закона.

Менделеев при этом проявил величайшую уверенность в правоте своих положений, смелость мысли и, как он сам говорит, «имел счастье».

«Периодическому закону, писал он, будущее не грозит разрушением, а только надстройки и развитие обещает, хотя как русского меня хотели бы затереть, особенно немцы»<sup>21</sup>. (Курсив мой. А. О.)

Во всей борьбе, проведенной Д. И. Менделеевым, проходит красной нитью его любовь к родине — ко всему русскому. Слава русской науки, русского народа были для него целью жизни. Так, например, в вступлении к первому изданию «Двух лондонских чтений» Менделеев пишет: *«Чтения эти происходят лишь раз через несколько лет и призыв быть между чтецами «Faraday Lecture» глубочайшим образом затронул меня не ради личного, а ради русского имени, которому выпала доля международной научной почести».* (Курсив мой. А. О.)

Д. И., находясь на вершинах современного ему знания, уже к 1879 г. пришел к выводу, что при том состоянии науки он уже ничего не сможет вложить нового ни в содержание периодического закона, ни в периодическую систему элементов, созданную на его основе. Так, в статье, напечатанной в «Moniteur Scientifique»<sup>22</sup>, Менделеев пишет: *«Но сейчас я занят другими вопросами и вынужден предоставить развитие этого вопроса будущему и новым силам, которые, надеюсь, поставят дасть столь успешным началам периодического закона новый философский облик, оперев его на устои, подкрепленные новыми опытами, которые придадут еще большую стойкость начатому зданию».* (Курсив мой. А. О.)

В этих словах проявились ясное понимание состояния современного ему знания и величайшая прозорливость, характерная для гения. Необходимо отметить, что современники Менделеева ясно не представляли себе значения его открытия. Об этом говорит и Резерфорд в своей речи, произнесенной 19 апреля 1934 г. на заседании Английского королевского химического общества в ознаменование столетия со дня рождения Д. И. Менделеева<sup>23</sup>: «Идеи Менделеева сперва привлекли к себе мало внимания, потому что химики его времени были более заняты собиранием и добыванием фактов, чем размышлениями о соотношениях. Судьба проутовской гипотезы сыграла отталкивающую роль, вызывая в умах исследователей скептическое отношение к попыткам обобщения такой трудной области...». Далее он указывает, что даже после открытия галлия и скандия «должно было пройти много лет, пока важность и значительность этих новых идей проникли в умы большинства химиков...». Поэтому химики обращали внимание исключительно на систему элементов, сравнивая ее с другими системами, появившимися в печати одновременно или ранее нее. Сущности же открытия Менделеева, которая заключалась в найденном им законе природы, на основе которого элементы могли быть расположены в виде разных таблиц, люди просто не допонимали.

Недостаточность понимания сущности открытия Менделеева видна особенно из многочисленных попыток различных исследователей дать более современную систему (свыше 40 вариантов), которые, как и следовало ожидать, не дали положительных результатов.

На каких же устоях, подкрепленных новыми опытами, должен был развиваться периодический закон? Так как формой существования элементов являются атомы, то свойства элементов должны вытекать из свойств атомов. Свойства же атомов могут быть постигнуты лишь на основе изучения строения их. Поэтому дальнейшее развитие периодической системы и выяснение физической сущности периодического закона могло базироваться только на основе результатов изучения строения атомов.

К 1907 г. — году смерти Д. И. Менделеева — было с несомненностью установлено, что атомы элементов, являясь химическими индивидуумами, представляют собой сложные материальные системы, состоящие из положительно и отрицательно заряженных частичек.

Ожидалось появление человека, который со смелой и дерзкой мыслью связал бы накопившийся экспериментальный материал и сделал бы соответственные из него выводы. Таковыми были Резерфорд, Бор и др. Это было началом нового этапа развития научной мысли, началом того нового философского ее облика, которого так ожидал Дмитрий Иванович.

Заслуга Д. И. заключается в том, что он архитектурно оформил величественное здание современной химии, открыл и продолжает открывать путь к изучению строения атомов.

Мы, советские люди, можем гордиться нашим великим ученым, который был одним из русских людей, показавших всему миру величие русского человека, его гениальность, трудолюбие и великую любовь к своей родине.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Newlands, Chem. News 7, 70, 1863; 10, 59, 94, 1864.
  2. Newlands, Chem. News 12, 83, 1865; 13, 130, 1866.
  3. Newlands, Chem. News 37, 255, 1878.
  4. Meyer Lothar, Ber. 13, 259, 1880.
  5. Meyer Lothar, Lieb. Ann. Suppl. 7, 354, 1870.
  6. Менделеев Д. И., ЖРХО 1, 60—77, 1869.
  7. Менделеев Д. И., Ber. 2, 533, 1869.
  8. Менделеев Д. И., J. prakt. Chem. 4, 251—252, 1869.
  9. Менделеев Д. И., Z. Chem. 5, 405, 1869.
  10. Менделеев Д. И., ЖРХО 2, 25—56, 1871.
  11. Blomstrand, Ber. 3, 533, 1870.
  12. Gerstl, Ber. 4, 132, 1871.
  13. Менделеев Д. И., Ber. 4, 348, 1871.
  14. Odling, Philos. Magaz. 1, 423, 480, 1857.
  15. Würz, Ber. 13, 6, 1880.
  16. Meyer Lothar, Ber. 13, 259, 1880.
  17. Newlands, Fittica Jahresbericht 8, 1878.
  18. Менделеев Д. И., Ber. 13, 1796, 1880.
  19. Meyer Lothar, Ber. 13, 2043, 1880.
  20. Venable, The Development of the Periodic Law, 1896, стр. 8; Easton Pa., Chemical Publishing Co.
  21. П. Слетов и В. Слетова, Менделеев, 1933, стр. 154.
  22. Д. И. Менделеев. Избранные сочинения, т. II, 1934, стр. 278 (пер. В. Я. Курбатова).
  23. Успехи хим. 3, 6, 1934.
-

## БИБЛИОГРАФИЯ

С. И. ЯКУБСОН и И. Л. КАЦНЕЛЬСОН. ЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ НЕВОДНЫЕ РАСТВОРЫ.

Аннотированная библиография работ с 1924 по 1940 г., Изд. Академии Наук УССР, Киев 1941, 258 стр., цена 15 руб.

В авторском предисловии указывается, что данная библиография есть первый этап в намеченной создании монографии по электролитным неводным растворам, примыкающей к монографии Вальдена. В программу работы входили «классификация и аннотирование всех исследований по электролитным неводным растворам», исключая растворы в жидком аммиаке и включая неэлектрохимические исследования таких систем, где «по крайней мере один компонент является простым веществом, неорганическим соединением, металлоорганическим соединением, органической кислотой или солью». Авторы, повидимому, имели в виду работы лишь физико-химического характера, так как в библиографии нет многочисленных работ в области органической химии, отвечающих программе (например синтеза Гриньяра и Фриделя-Крафтса и т. п.)

Классификация материала имеет следующие недостатки: 1) раздел XIV «Полвижность ионов» и раздел XV «Числа переноса» надо было объединить; 2) раздел XXI «Рефракция» и раздел XXII «Раман-эффект» следовало объединить под названием «Оптические методы изучения» и включить в него работы по изучению спектров поглощения, инфракрасных спектров и др., которые попали в другие разделы (например работы Жоб, X, 30, Гальбан, X, 60).

Предметного указателя в книге нет. Отсутствие единой нумерации работ приводит к тому неудобству, что читателю каждый раз надо обращаться и к указателю авторов и к оглавлению.

Ближайшее рассмотрение данного библиографического справочника показывает, что авторы его не достигли основной цели «собрать весь материал». Неполнота справочника очень велика, даже если ограничиться работами только физико-химического характера.

Фактически отсутствуют работы по строению жидкостей и растворов. Мы нашли в справочнике лишь работу Хорста (П, 58).

В справочнике Шатенштейна «Сжиженные газы как растворители» (1934 и 1939) имеется 29 неаннотированных в рецензируемой книге работ: ч. I. (по обозначению Шатенштейна) 10) 72—74, 78, 80, 86, 87, 92, 94, 96; 11) 24, 25, 35, 38, 42; 13) 32, 37; 17) 36; ч. 2; 6) 20, 21; 11) 47; 13) 44; 14) 6; 16) 26; кроме того, см. стр. 131, 194, 195, 228.

В Хим. реф. журнале есть следующие неаннотированные работы: 1, 138; 2, 7, 11; 3, 1—3; 4—5, 15; 6, 5, 6, 145; 7, 11, 20, 21, 137; 8—9, 138; 10; 20; 11—12; 12 (1938); 1, 14, 15; 5, 15; 6, 83; 10, 73; 12, 13 (1939); 3, 74; 5, 15; 6, 1, 9; 95; 10—11; 57 (1940). Всего 35 работ.

По Усп. хим. есть 10 пропусков: 1, 617, 712, 744, 1932; 2, 77, 80, 1933; 5, 161, 254, 641, 1936; 6, 650, 1572, 1937.

По Усп. физ. наук есть 17 пропусков: 7, 269, 350, 483, 1927; 8, 427, 646, 1928; 9, 339, 349, 360, 1929; 10, 718, 1930; 12, 215, 351, 1932; 14, 7, 1934; 17, 1, 318, 459, 1937; 21, 120, 1939; 23, 131, 1940.

По Журн. физ. хим. есть 18 пропусков: 4, 204, 1933; 5, 478, 1934; 8, 61, 165, 1936; 7, 6, 1936; 10, 283, 298, 376, 793, 805, 807, 872, 1937; 11, 105, 1939; 13, 350, 366, 472, 1586, 1939.

По ЖОХ есть 20 пропусков: 1, 875, 1931; 2, 515, 893, 1932; 4, 273, 1204, 1934; 5, 131, 161, 1041, 1935; 6, 10, 1936; 7, 1093, 2063, 2069, 2620, 1937; 9, 630, 637, 1220, 1939; 10, 670, 1694; 16, 1940.

По ЖЭТФ за 1937—1939 гг. есть 17 пропусков: 7, 62, 485, 493, 633, 890, 896, 1110, 1373, 1409, 1937; 8, 328, 470, 1938; 9, 335, 616, 977, 1280, 1379, 1383, 1939.

В справочнике отсутствуют указания на большую часть неперiodической литературы как оригинальной, так и переводной. Отсутствуют также труды физ.-хим. конференций: V (1930) и XII (Журн. физ. хим. 6, 1936), посвященных проблеме растворов.

Авторы справочника пропустили даже некоторые работы школы В. А. Плотнокова, к которой они принадлежат: 1, 2) М. Рабинович, Труды V Физ.-хим. конференций (1930), Зап. наук докл. каф. химии, том 2, Киев 1928; 3, 4) Бендцкий, Труды V Менд. съезда, доп. сб. реф. I, 1928; патент № 15015 (1930), 5, 6) Ключко, Усп. хим. 5, 1025, 1936; стр. 342—421 в книге Курнаков, Введение в физико-

химический анализ 1940; 7) Метелкин, Тезисы диссерт. ЖХИ 12, 1212, реф. 93, 1935; 8) Еленева. Труды Сиб. физ.-техн. ин-та 1, 3, 8, 1932; 9, 10) Усанович. Труды Сиб. физ.-техн. ин-та 1, 3, 1, 1932; Бюл. ВХО им. Менд. 3—4, 37, 1939.

Литературные ссылки, приводящиеся в аннотированных работах, не использовались. Так, например в монографии Мельвин-Хьюза, Кинетика реакции в растворах; 1938, мы нашли 30 таких ссылок (стр. 180, 185, 252—9, 270—3, 292—4, 302). В обзоре Давидсона (J. Chem. Educ.) 14, 218, 1937) нашли 7 ссылок; 4, 5, 7, 13, 17, 23, 33. В обзоре Филипповой (Усп. хим. 9, 179, 1940 найдено 9 ссылок: 2, 3, 4, 12, 14, 15, 22, 29, 30). Номера ссылок даны по этим обзорам.

Для примера мы просмотрели J. Am. Chem. Soc. 53 (1931) и 61 (1939). Были найдены пропуски: 53; 1207, 1278, 3237, 4094, 4242, 1931; 61, 972, 1436, 1695, 1883, 1894, 2063, 1939.

Есть случаи, когда отсутствуют аннотации на работы, расположенные в журнале рядом с аннотированными, Усанович. Труды Сиб. физ.-техн. ин-та 1, 3, 6, 1932 аннотир. (X, 40), а Усанович Ibid. 1, 3, 1, 1932 и Еленева, Ibid. 8 отсутствуют. Ахумов, ЖОХ 9, 1205, 1939 аннотир. (III, 1), а 9, 1220, 1939 нет. Льюис и Сиборг, J. Am. Chem. Soc. 61, 1886, 1939 аннотир. (XIX, 21), а 61, 1894, 1939 — нет, Конант и Чау. J. Am. Chem Soc. 55, 3752, 1933 аннотир. (XVIII, 41), а 55, 3745, 1933 — нет.

По нашим неполным данным можно заключить об огромном количестве пропусков в справочнике: мы нашли около 150 пропущенных советских работ. Аннотировано же всего около 230. Положение с иностранными работами аналогичное: в немногих взятых для примера источниках мы нашли до 90 пропусков. Аннотировано всего 890 иностранных работ.

Изложенное приводит к выводу, что авторы данного библиографического справочника не справились со своей задачей. Впечатление от справочника таково, что его авторы ограничились в основном выборкой из Chem Zbl. и отчасти из Chem. Abstr., игнорировав при этом некоторые нужные разделы. Справочник не может выполнить своего основного назначения, определенного авторами в таких словах: «публикуемая библиография окажет ту услугу, что избавит от сложной и кропотливой работы по подысканию литературы».

Большая доля ответственности за выпуск столь неудачной книги лежит на отв. редакторе В. А. Плётникове.

Книга издана хорошо и даже роскошно сравнительно с другими библиографическими изданиями.

Д. А. Поспехов



## НОВЫЕ КНИГИ\*

## Общая и неорганическая химия

- Bennet H. (ed.), Chemical formulary. Vol. 7, New York, Chemical Publ. Co., 1945, Doll. 6.
- De Ment J., Fluorchemistry. Chemical Publ. Co., 1944.
- Garrett A. B. a. others, Introductory chemistry for the laboratory. Rev. ed. New York, Ginn, 1944, 239 p., ill. Doll. 1. 60.
- Landis W. S., Your servant the molecule. Macmillan, 1944, 238 p., ill. Doll. 2.75.
- Macfate R. P., Outline of chemistry; incl. inorganic, organic and physiological chemistry and special notes on disinfection, disinfectants, fumigation and embalming fluids; a few simple experiments are added; a book designed for use by students in embalming, nursing and related courses. 3d. ed. rev. Chicago. The author, 1944, VI, 141 p., Doll. 3.
- McGill, Martin Van Buren a. Bradburg G. M., New chemistry guide and laboratory exercises. New York, Lyons, 1944, XXI, 378 p., ill. Doll. 1.08.
- Offner M. M., Fundamentals of chemistry and their applications in modern life (New home lib.), New York, Blakiston, 1944, VIII, 408 p., ill., Doll. 0.69.
- Roe J. H., A laboratory guide in chemistry. New York, Mosby, 1944, 191 p., Doll. 1.
- Roe J. H., Principles of chemistry; an introd. textbook of inorganic, organic and physiological chemistry for nurses and students of home economics and applied chemistry, 6th ed., New York, Mosby, 1944, 403 p., ill., Doll. 2.75.
- Routh J. T., Fundamentals of inorganic, organic and biochemistry. New York, Saunders, 1945, 274 p., ill., Doll. 2.25.
- Young L. E. a. Porter C. W., Laboratory manual for general chemistry; a first course. (Prentice-Hall chemistry ser.) Rev. ed. New York, Prentice-Hall, 1944, 290 p., ill., Doll. 1.75.
- Wells A. F., Structural inorganic chemistry. Oxford Univ. Press, 1945.
- I. C<sub>1</sub>. to C<sub>5</sub>. Manchester, Chemindex Ltd., 1945, Sh. 150/—
- Koch F. C. a. Hanke M. E., Practical methods in biochemistry, 4th. ed. rev.; Baltimore, Williams and Wilkins, 1944, 353 p., Doll. 2.25.
- MacElvain S. M., Characterization of organic compounds, New York, Macmillan, 1945, Doll. 2.75.
- Sahanen N., Chemical constituents of petroleum, Reinhold Publ. Co., 1944.
- Sahyun M., Outline of the aminoacids and proteins. Reinhold Publ. Co., 1944, 251 p., Doll. 4.
- Smith P. I., Synthetic adhesives. Brooklyn, Chemical publ. Co., 1944 XIII, 125 p. Sh. 15/.
- Tanner F. W., Microbiology of foods. 2d ed. Garrard, 1944. VIII, 1196 p., Doll. 12.50.
- Walker J. F., Formaldehyde, New York, Reinhold publ. Co., 1945. XI, 397 p. Ill., Doll. 5.50.
- Weissberger A., Technique of organic chemistry. Vol. I. New York, Interscience publ. Co., 1944.
- Wheland C. W., The theory of resonance and its application to organic chemistry. New York, Wiley, 1944, VI, 316 p., Doll. 4.50.

## Аналитическая химия

- Allport N. L., Colorimetric analysis, London, Chapman a. Hall, 1945, XII, 452 p., Sh. 32/—
- International committee on new analytical reactions and reagents. Tables of reagents for inorganic analysis. Ann Arbor, Mich., Edwards bros., 1944, 433 p., Doll. 11.25.
- Meldrum W. B., Quantitative analysis, Vol. I, 6-th ed. Ann Arbor, Mich., Edwards bros., 1944, 31 p., ill., Doll. 0.80.
- Palmer W. G., Valency: classical and modern. Cambridge Univ. Press, 1944, X, 242 p., Sh. 10/6.
- Pruett a. Maron, Fundamental principles of physical chemistry, New York, Macmillan, 1944, 891 p., Doll. 4.50.
- Sawyer R. A., Experimental spectroscopy, New York, Prentice-Hall, 1944, 323 p., Doll. 3.75.
- Shillaber C. P., Photomicrography, Theory and practice, New York, Wiley, 1944, 773 p., Doll. 10.
- Stewart A. W. a. Wilson C. L., Recent advances in physical and inorganic chemistry, 7-th ed. London, Longmans, Green and Co., 1944, XII, 512 p., ill., Sh. 28.
- Snell F. D. a. Biffen F. M., Commercial method of analysis; with photomicrographs by George Lord. (Int. chem. ser.) New York, McGraw Hill, 1944, VII, 753 p., ill., Doll. 6.
- Winton A. J. a. Winton K. B., Food

## Органическая и биологическая химия

- Advances in protein chemistry. Vol. 2. New York, Academic Press, 194, Doll. 5.50.
- Cutter H. B. a. Sessions W. V., Laboratory manual of organic chemistry, Edwards bros., 1944, 88 p., ill., Doll. 1.25.
- Faraday J. E. (comp.), Faraday Encyclopedia of hydrocarbon compounds, vol.

\* По материалам Книжного отдела Академии Наук СССР.

analysis, New York, Wiley, 1945.  
1046 p., Doll. 12.50.

*Физическая и коллоидная химия*

- Advances in colloid science. Vol. 2 New York, Interscience, 1944, Doll. 5.50.  
Bunn G. W., Chemical crystallography. An introduction to optical and X-ray methods. Oxford University press, 1945.  
Lohse H. W., Catalytic chemistry, New York, Chem. Publ. Co., 1944.  
Mantell C. L., Adsorption. New York, MacGraw Hill, 1944, 381 p., ill., Doll. 5.  
Masing G., Ternary systems. Introduction to the theory of three component systems. Translated by B. A. Rogers. New York, Reinhold, 1944. Doll. 4.50.  
West E. S., Physical chemistry for students of biochemistry and medicine. Reissue. New York, Macmillan, 1944, XVI, 368 p., Doll. 4.  
Young C. B. P., Chemistry of electroplating. New York, Chemical publ. Co., 1944., Doll. 4.  
Young C. B. P., Surface active agents. New York, Chemical publ. Co, 1944, Doll. 6.

*Прикладная и химическая технология*

- Barnes R. B., Gore R. C. a. Van Zandt Williams, Infrared spectroscopy. Industrial application and bibliography, New York, Reinhold. 1944, 235 p., Doll. 2.25.  
Chemical industries. (1944), vol. 19, London Hill, 1944, Sh. 15/—  
Deitz V. R., Bibliography of solid adsorbents, Lancaster, Pa, 877 p., Doll. 12.  
Durrans T. H., Solvents (Ser. of monographs on applied chemistry, v. 4). 5th. ed., rev. and enl. London, Chapman a. Hall, 1944, XII, 202 p., Sh. 17/6.  
Gregory T. G., Uses and applications of chemicals and related materials, vol. 2, New York, Reinhold, 1944, 450 p., Doll. 9.  
Hesse H. G. a. Rushton J. H., Chemical equipment design. New York, Van Nostrand, 1944.  
Hunter D., Industrial toxicology; being the croonian lectures for 1942 of the Royal College of Physicians of London. Oxford University Press, 1944, 80 p., Sh. 10.

- Jacobs M. B. (ed.) The chemistry and technology of food and food products, vol. 1, New York, Interscience, 1944, 962 p., Doll. 10.50.  
Kerr R. W. (ed.), Chemistry and industry of starch, New York, Academic Press, 1944, 472 p., Doll. 8.50.  
Kirschenbauer H. G., Fats and oils. An outline of their chemistry and technology, New York, Reinhold, 1944, 140 p., ill, Doll. 2.50.  
Ledoux E., Vapor adsorption, New York, Chemical Publ. Co., 1945, Doll. 8.50.  
Ling E. R., A textbook of dairy chemistry, 2d. and rev. ed., vol. 1. Theoretical. London. Chapman a. Hall, 1944, Sh. 13/6.  
Lowry H. M., Chemistry of coal utilization, 2 vols. New York, Wiley, 1944, Doll. 20.  
Mantell C. L. a. Hardy Ch., Calcium; metallurgy and technology. New York, Reinhold, 1945.  
Perry J., The chemical industry, New York, Longmans, 1944, Doll. 1.75.  
Riegel E. R., Chemical machinery; an elementary treatise on equipment for the process industries, New York, Reinhold, 1944, IX, 573 p., ill., Doll. 5.  
Wise L. E. (ed.), Wood chemistry, New York, Reinhold publ. Co., 1944, 900 p., ill., Doll. 11.50.  
Bennet H. Cumulative index for volumes I—VI of the chemical formulary, New York, Chemical Publ. Co., 1944, 164 p., Doll. 4.  
Hackh I. W. D., Chemical dictionary (American and British usage) containing the words generally used in chemistry and many of the terms used in the related sciences of physics, astrophysics, mineralogy, pharmacy, agriculture, biology, medicine, engineering etc.; based on the recent chemical lit. with numerous tables, diagrams etc. 3d ed. completely rev. and ed. by Julius Grant, New York, Blakiston, 1944, XII, 925 p., ill., Doll. 12.  
Handbook of chemistry and physics. Ed. in chief Ch. D. Hodgman 28-th ed. Cleveland, Ohio, Chemical Rubber Co., 1944. 2571 p., Doll. 4.  
Heilbron J. M., Dictionary of organic compounds, 2-d ed., vol. 2 and vol. 3, New York, Oxford University Press, 1944, 890, 1010 p., Doll. 3.  
Separate supplement to volume 2 and 6. Doll. 1.

Ответственные редакторы акад. В. Г. Хлопина и проф. Б. М. Беркенгейч

Подписано в печать 30.X.1945 г.  
A22328

Тираж 2500 экз.

Печатных листов 6+1 вкл.  
Цена 8 руб.

Уч.-изд. л. 10  
Заказ 706

2-я типография Издательства Академии Наук СССР, Москва, Шубинский, 10.

ADVANCES IN CHEMISTRY

EDITORIAL BOARD

G. V. Akimov, B. M. Berkenheim, A. I. Brodsky, A. P. Vinogradov, A. D. Gelman,  
B. A. Kasansky, A. F. Kapustinsky, A. F. Platé (Secretary to the Board),  
A. E. Poray-Koschitz, V. G. Khlopin

Editors: V. G. KHLOPIN, Member of the Academy and Prof. B. M. BERKENHEIM

VOL. XIV

1945

№ 5

---

CONTENTS

	<i>Page</i>
<i>P. D. Dankov</i> , V. A. Kistiakovsky, Member of the Academy (80 years since his birth)	341
<i>V. S. Tcheltzov</i> , <i>G. I. Arbuzov</i> and <i>A. N. Yordansky</i> . Colour photography on many layer films with colour development	349
<i>A. V. Kisselev</i> . New adsorption methods for determining the surface of adsorbents	396
<i>I. P. Lossev</i> and <i>E. B. Trostianskaya</i> . Advances in the field of plastics	395

History of chemistry

<i>A. E. Arbuzov</i> . Influence of the work of the Kazan School of chemists on the development of the chemical industry	413
<i>A. P. Okatov</i> . The struggle on the priority of the discovery of the periodic law	427

Book reviews

<i>S. I. Jakubson</i> and <i>I. L. Katznelson</i> . Electrolytic non-aqueous solutions ( <i>D. A. Pospelkhov</i> )	433
New books	435